

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年9月27日 (27.09.2001)

PCT

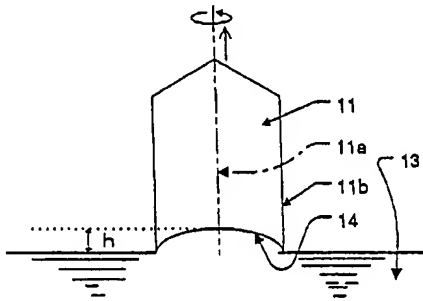
(10) 国際公開番号
WO 01/71069 A1

- (51) 国際特許分類: C30B 29/06 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 中村 浩三 (NAKAMURA, Kozo) [JP/JP]. 最勝寺俊昭 (SAISHOJI, Toshiaki) [JP/JP]. 十河 慎二 (TOGAWA, Shinji) [JP/JP]. 琴岡 敏朗 (KOTOOKA, Toshirou) [JP/JP]. 前田 進 (MAEDA, Susumu) [JP/JP]; 〒254-0014 神奈川県平塚市四之宮3丁目25番1号 コマツ電子金属株式会社内 Kanagawa (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/02161
- (22) 国際出願日: 2001年3月19日 (19.03.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (74) 代理人: 正林 真之 (SHOBAYASHI, Masayuki); 〒171-0022 東京都豊島区南池袋3丁目18番34号 池袋シティハイツ701 Tokyo (JP).
- (30) 優先権データ:
特願2000-83030 2000年3月23日 (23.03.2000) JP (81) 指定国 (国内): KR, US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コマツ電子金属株式会社 (KOMATSU DENSHI KINZOKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒254-0014 神奈川県平塚市四之宮3丁目25番1号 Kanagawa (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, IT).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING SILICON SINGLE CRYSTAL HAVING NO FLAW

(54) 発明の名称: 無欠陥のシリコン単結晶の製造方法



(57) Abstract: A method for producing a silicon ingot having no flaw over a wide range of region with stability and good reproducibility, wherein when a silicon single crystal (11) is pulled up from a silicon melt (13), the shape of a solid-liquid interface (14) which is a boundary between the silicon melt (13) and the silicon single crystal (11) and the temperature distribution on the side face (11b) of a single crystal under being pulled up are appropriately controlled.

(57) 要約:

無欠陥結晶を安定かつ再現性よく得るために必要な具体的条件を突き止め、広範囲に無欠陥領域を備えるシリコンインゴットを安定かつ再現性よく製造することを目的とする。シリコン融液(13)からシリコン単結晶(11)を引き上げるにあたって、シリコン融液(13)とシリコン単結晶(11)の境界である固液界面(14)の形状と、引き上げ中の単結晶の側面(11b)における温度分布と、の関係を適切に調整する。

BEST AVAILABLE COPY

WO 01/71069 A1

WO 01/71069 A1



2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

1

明細書

無欠陥のシリコン単結晶の製造方法

技術分野

本発明は、無欠陥結晶（無欠陥のシリコン単結晶）の製造方法および当該製造方法により製造されたシリコン単結晶に関する。

背景技術

近年、半導体回路の高集積化・微細化に伴い、より高品質のシリコンウエハを提供することについての要求が益々高まってきている。そしてそれに応じる形で、シリコン単結晶の製造過程において生ずる結晶欠陥の低減の要求も強くなってきている。

〔シリコン結晶に含まれる欠陥とその挙動〕

ここで、一般に、シリコン結晶に含まれ、デバイスの特性の劣化に関わる結晶欠陥というのは、以下の3種の欠陥であると考えられている。

- [1] 空孔が凝集して生じたと考えられているボイド(空洞)欠陥。
- [2] 酸化誘起積層欠陥(OSF; Oxidation Induced Stacking Fault)。
- [3] 格子間シリコンが凝集して生じたと考えられている転位クラスタ。

そして、これらの欠陥の発生挙動は、成長条件によって以下のように変化する事が知られている。

[i] 成長速度が速い場合には、シリコン結晶は空孔過剰となり、ボイド欠陥のみが発生する。

[ii] そして、そこから成長速度を減じると、結晶の外周付近にリング状にOSFが発生し、OSF部の内側にはボイド欠陥が存在する構造となる。

[iii] 成長速度を更に減じると、リング状OSFの半径は減少し、リング状OSF部の外側に転位クラスタが生じ、OSF部の内側にはボイド欠陥が存在する構造となる。

[iv] さらに成長速度を減じると、結晶全体に転位クラスタが生じた構造となる。

上記のような現象が起こるのは、成長速度の減少に伴い、結晶が空孔過剰状態から格子間シリコン過剰状態に変化するためであると考えられており、その変化は結晶の外周側から始まると理解されている。

[無欠陥結晶（無欠陥のシリコン単結晶）]

冒頭にて述べたように、デバイス特性の向上に伴って、シリコン単結晶の製造過程において生ずる結晶欠陥の低減の要求も強くなってきている。そして、これに応えるべくして無欠陥結晶（完全結晶）の製造の可能性が検討され、特開平8-330316号公報（以下、「公知刊行物1」という。）において、無欠陥のシリコン単結晶を製造する方法が提案された。

ここで、上記公知刊行物1には、リング状OSF部と転位クラスタ発生領域との間に、上記3種の欠陥のいずれも含まない無欠陥領域が存在することを見出したことが記載されている。無欠陥領域は、空孔過剰状態から格子間シリコン過剰状態への遷移領域に対応し、いずれの欠陥も発生する過剰量に達していないニュートラル状態に対応するとして理解されている。

また、公知刊行物1は、このニュートラル状態を結晶全体において実現する成長方法を提案したことが記載されている。提案された方法は、結晶の引き上げ速度を V (mm/min)とし、シリコンの融点から 1300°C の間の軸方向の結晶内の温度勾配の平均を G ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$)としたとき、 V/G で表される比が $0.20 \sim 0.22 \text{ mm}^2/^{\circ}\text{Cmin}$ となるように制御して結晶を引き上げれば、ニュートラル状態を結晶全体において実現可能であるということが提案されている。

ところで、 G が半径方向に均一であれば、例えば $G = 3.0^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ のとき、引き上げ速度 V は、 $0.63 \pm 0.03 \text{ mm/min}$ にコントロールすればよいことになる。そしてこれは、工業的にも不可能ではない。しかし、これは最大許容幅を意味するに過ぎないので、実際には現実的ではない。と言うのは通常、 G は半径方向に一様ではなく、 G に変化が生じている場合には、許容幅は著しく小さいものになってしまうからである。例えば、 G の半径方向での変化が 10%

3

に達したときには、許容幅はゼロとなってしまうのである。これは、Gの僅かな均一性の低下によって実質的には無欠陥結晶（完全結晶）の製造が不可能となることを意味する。

更に言えば、通常はGは半径方向に一様ではないため、Gの半径方向での変化が10%に達することは十分に起こり得る。このことから、公知刊行物1によって提案された方法では、引上げ速度やヒータ出力などを同じにして結晶を引上げたとしても、ときには無欠陥結晶が得られ、ときには得られない、というように、無欠陥結晶の製造が極めて不安定なものとならざるを得ないのである。

また更に、公知刊行物1の提案には、以下の2点の問題点がある。

[1] G（軸方向の結晶内の温度勾配の平均）の評価が困難であり、予測が難しいこと。

[2] Gが引き上げ中に変化すること。

即ち、引き上げ中にGを変化させる要因は、結晶の長さの変化による熱バランスの変化、ルツボとヒータの相対位置の変化による熱バランスの変化、融液の量の変化などがあり、その把握・制御は困難である。

また、成長速度Vは制御可能なパラメータであるのに対し、Gの評価および予測は困難であり、かつ動的に変化する。そのため、この発明の具体的な実施には、多大な試行錯誤が余儀なくされる。つまり、具体的な設定可能なパラメータと結果としてのGとの間の関係が不明確なため、実現するための具体的手段が明らかではない。また、ニュートラル状態が得られるとされるV/Gの値についても、研究機関による相違は2倍にも達し、不確定な値であると言えらる。

特開平11-199386号公報（以下、「公知刊行物2」という。）には、ニュートラル状態のみとなるように結晶を製造すること（公知刊行物1の方法）は工業的には困難であると考え、結晶中心の極小な領域のみにOSF部を残すことを許容するものの、実質的には無欠陥に近い結晶の製造方法を提案したことが記載されている。公知刊行物2には、そのような状態が得られる製造条件はV/Gで規定されることが考えられたが、その領域に結晶全体を入れるための条

件として次のようなことが提案されている。

[a] 面内の平均Gが3℃/mm未満であり、G edgeとG center間が1.0℃/mm未満であること（なお、G edgeは、結晶側面側の軸方向温度勾配の平均である。、G centerは、結晶中心側の軸方向温度勾配の平均である。V_{OSF close} は、引き上げ速度を減少させていったときにOSF リングが消滅する引き上げ速度である。）。

[b] Vを $V_{OSFclose} \pm 0.02$ mm/min に制御すること。平均Vを $V_{OSFclose} \pm 0.01$ mm/min に制御すること。並びに、

[c] 磁場印加をして単結晶の引き上げを行うものであって、その磁場が水平磁場であり、かつ、その磁場強度が2000G以上であること。

ここで、公知刊行物2においてG edge と G center 間を1.0℃/mm未満とすることや、Vを $V_{OSFclose} \pm 0.02$ mm/minに制御すること、および平均Vを $V_{OSFclose} \pm 0.01$ mm/minに制御することは、公知刊行物1記載の提案の範囲内であり、新たな知見は、面内の平均Gを3℃/mm未満として、低温度勾配としたほうが無欠陥結晶を得るのが容易になることと、磁場印加が有効であることを示唆したことである。

更に、特開平11-199387号公報（以下、「公知刊行物3」という。）では、OSF部も含まない無欠陥結晶の製造方法が提案されている。この公知刊行物3には、ニュートラル領域にも2種類あり、空孔の優位な無欠陥領域と格子間シリコンが優位な無欠陥領域があることに着目し、格子間シリコン優位な無欠陥結晶の製造法を提案されたことが記載されている。

無欠陥結晶の引き上げ条件は、Gの面内での変化を $(G_{max} - G_{min}) / G_{min}$ が20%未満となるようにすることであり、これも、公知刊行物1に記載された提案の範囲内であり、具体的な方法が開示されてはいない。そして、この公知刊行物3に表示されているGの値は伝熱解析（FEMAG）により求められたものであり、Gは、絶対値はもちろんのこと半径方向での分布の傾向そのものが実際の結晶と対応しているかどうかすらも明らかではない。

また、特開平11-79889号公報（以下、「公知刊行物4」という。）

には、ニュートラル状態のみとなるように結晶を製造する方法が提案されている。その方法は、固液界面の形状を平滑にすることであり、固液界面の高さを平均値に対して $\pm 5\text{ mm}$ 以内となるよう引き上げることが提案されている。そのような場合、 G は均一となり G_{edge} と G_{center} とが $0.5^\circ\text{C}/\text{mm}$ 未満となり得るとした。そのような平滑な固液界面形状を得る方法として、磁場印加が有効であり、特に水平磁場 2000 ガウス以上が良いとしている。

この提案の新たな知見は、固液界面の形状を因子として捉えたことである。しかし、表示された G の値は、公知刊行物3と同様に伝熱解析(FEMAG)により求められたものであるが、固液界面が平滑であることが直ちに G が均一であることを意味するわけではないので、 G は、その絶対値はもちろんのこと、半径方向での分布の傾向そのものが実際の結晶と対応しているかどうかは明らかではない。

以上述べてきたように、従来の提案では、成長速度 V と固液界面近傍の軸方向温度勾配 G とを適切に制御すれば、無欠陥の結晶が得られるとされてきた。しかし、既に説明してきたように、 G は結晶の引き上げ中に刻々と変化する動的なものであることに加え、それを適確に評価したり、予測したりするのは著しく困難である。実際に、ニュートラル状態が得られるとされる V/G の値についても、研究機関による相違は2倍にも達し、不確定な値であると言えらるようなものである。

このように、成長速度 V は制御可能なパラメータである一方で、 G の評価および予測は困難であって、かつ動的に変化するものであることから、上記従来技術に係る発明の具体的な実施には、多大な試行錯誤が余儀なくされていた。

そして、設定可能な具体的なパラメータと結果としての G との間の関係が不明確なため、上記従来技術に係る公知刊行物にはいずれも、適確な G を実現するための具体的手段は明らかにされていない。

発明の開示

本発明は以上のような課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、無欠

陥結晶を安定かつ再現性よく得るために必要な具体的条件を突き止め、広範囲に無欠陥領域を備えるシリコンインゴットを安定かつ再現性よく製造することができる方法を提供することにある。

以上のような目的を達成するために、本発明においては、固液界面の形状と、引き上げ中の単結晶の側面における温度分布と、の関係を適切に調整することによって、無欠陥結晶を安定かつ再現性よく製造することを特徴とする。

[本発明の基本思想 - 無欠陥結晶の形成に対する固液界面の形状の影響 -]

このような本発明を完成するにあたっては、固液界面の形状が無欠陥結晶の形成に深く関わっていること、及び、この「固液界面の形状」というものが実際には制御可能なパラメータであることが本発明者らによって突き止められたことが大いに貢献している。

ここで、「固液界面の形状」というのは、シリコン融液が固化してシリコン単結晶を形成する際にその界面となる部分であり、図 25 に示されるように、固液界面 14 は、シリコン単結晶 11 とシリコン融液 13 との境界として定義することができる。このような固液界面 14 は、上に凸の場合（図 25 A）もあれば、下に凸の場合（図 25 B）もある。また、場合によっては、水平になる場合（図 25 C）も、波打ち型になるような場合（図 25 D）もある。

そして、このような固液界面の形状 14 というのは、シリコン融液 13 の対流と深く関係しているということも、本発明者らにより得られた知見であり、このシリコン融液 13 の対流というものは制御することが可能なものであるため、結果的に固液界面の形状 14 も制御できることになるのである。

本発明者らによって新たに得られた知見について、より詳しく言及すれば、次のようになる。即ち、G（軸方向の結晶内の温度勾配の平均）の評価が困難で予測が難しいのは、G が、固液界面の形状の影響を強く受けるためなのである。そして、固液界面の形状は融液対流に強く支配されるため、融液対流まで正しく予測しなくては G の分布の予測を正確に行うことはできない。よって、融液対流を考慮しない伝熱シミュレーションによる G の予測精度は、必然的に低いものとなる。

ここで例えば、V/Gの比を0.20~0.22mm²/°Cminに調整するという高精度の評価を要する条件の設定を行うにあたっては、対流効果を含まないGの評価結果を用いることはできない。しかし、これを行うにあたっては、現在の工業的なレベルのサイズでの結晶引き上げ装置において融液対流を予測する技術が未だ確立されていないことが大きな障害となっていたのである。本発明では、融液対流の効果を予測する技術を確立することによって、対流効果を含めたGの評価を行い、極めて高精度のV/G比の制御を可能にしているのである。

また、Gは引き上げ最中に刻々と変化する動的なものであるが、引き上げ中にGを変化させる要因としては、結晶の長さの変化による熱バランスの変化、ルツボとヒータの相対位置の変化による熱バランスの変化、融液の量の変化などを挙げることができる。これらが変化することによってGが変動するのは、これらの変化によってシリコン融液の対流が変化し、固液界面の形状が変化するからであるという結論に本発明者らは行き着いている。

従って本発明では、基本的には、シリコン融液13の対流に関連するパラメータを制御することによって固液界面の形状を調整し、これによって安定かつ適確に無欠陥結晶を得るようにしている。

そしてこのためには、図26に示されるように、結晶11の結晶中心線11aにおける固液界面14の高さh（即ち、結晶中心の固液界面の高さh）として規定される「固液界面の高さ」と、結晶11の側面11bにおける引上げ方向の温度勾配とが互いに相関するようにホットゾーンの制御を行う必要がある（なお、これについては後から詳細に説明する）。

ところで、一般的なCZ炉のホットゾーンの基本構成は、図27に示されるように、シリコン融液13を貯留して自ら回転するルツボ21と、このルツボ21を加熱するヒーター22と、シリコン融液13から回転させられながら引上げられる単結晶11を取り囲んで当該単結晶11への輻射熱量を調整する熱遮蔽体23と、単結晶11の側面11bの温度調整を行う側面温度調整手段24と、シリコン融液13に磁場を印加するためのソレノイド26と、を含む。

ここで、熱遮蔽体23は一般的にはカーボン部材で構成され、シリコン融液

13等からの輻射熱を遮蔽することによって単結晶11の側面11bの温度調整を行うものであるが、熱遮蔽体23と同様に単結晶11を取り囲んで設置されている側面温度調整手段24は、クーラーやヒーターなどの積極的に吸熱或いは加熱を行う部材で構成される。また、ヒーター22は、図27に示されるように、好適にはサイドヒーター22aとボトムヒーター22bとから構成される。

そして、本発明の実施をするためのシリコン融液の対流の制御・調整、ひいては固液界面の高さ（図26のh）の制御・調整は、単位時間あたりのルツボの回転数、単位時間あたりの結晶回転数、並びに磁場の印加及び印加された磁場の強度の調整をすることによって行うことができる。

なお、一般的には、単位時間あたりのルツボの回転数の増加、単位時間あたりの結晶回転数の増加、及び磁場の印加のいずれの場合にも、固液界面の高さは上昇する。そして、本発明に則って無欠陥結晶の製造を行うためには、固液界面の高さの上昇に伴って、単結晶11の側面11bの温度勾配を大きくする必要がある。

〔固液界面の形状、融液対流の影響についての従来認識〕

ここで、固液界面の形状の制御、シリコン融液の対流の制御、という点に関し、上記従来技術では全く触れられていない。このことについて言及すれば、それは以下になる。

まず、公知刊行物2及び公知刊行物3においては、G（軸方向の結晶内の温度勾配の平均）の評価をFEMAG（F.Dupret, P.Nicodeme, Y.Ryckmans, P.Wouters, and M.J.Crochet, Int. J.Heat Mass Transfer, 33 1849 (1990)）によって行っている。その評価手法は、ホットゾーン内の熱輻射と伝導伝熱の環境を評価したのみであり、融液対流の効果は考慮されていない。しかしながら、既に説明したように、Gは実際には融液流状況に強く支配されるものであるため、この手法で示されるGは、絶対値は勿論のこと、半径方向での分布の傾向そのものが実際の結晶と対応しているかどうかは明らかなではない。

従って、彼らの実験に用いた実際の結晶における実際のG（軸方向の結晶内の温度勾配の平均）の分布と特許の範囲として請求しているGとの関係は、互いにきちんと対応しているとは言い難く、端的に言うてしまうとするならば、両者の関係は全くをもって不明であるということすら言えてしまうのである。

そしてこの事情は、公知刊行物1や公知刊行物4に係る発明においても同様であり、融液対流や固液界面形状によるGへの影響が全く考慮されていないか、或いは実質的に考慮されていないようなものであるために、精密にGを追跡した場合に、実際のGの分布と特許請求の範囲で指し示されているGとが互いにきちんと対応しているとは言い難い。そして、それゆえに、例えば公知刊行物1に係る発明を実施した場合に、特許請求の範囲で示されているV、V/Gに調整したとしても、無欠陥結晶を安定して得ることができないのである。

この点、例えば公知刊行物1においても、固液界面形状のGに対する影響が大なることについての配慮が実質的になされていなかったために、そこに示されている無欠陥結晶の製造例は、たまたま遭遇したある固液界面形状における製造例であって、最適な条件を提示しているものではない。また、固液界面形状が固定されない状態での製造であることから、無欠陥結晶製造の成功例についても、そこには偶発的な要素もかなり含まれているということになるのである。

因みに、特願平10-330713号（自社先願発明）には、ニュートラル状態のみとなるように結晶を製造する方法が提案されている。そしてその条件は、V/Gが0.16～0.18 mm²/°C minであって、Gedge / Gcenterの比を1.10とすることであるが、この発明を出願した時点では融液対流についてそれほど深く考察されていない。

[本発明の原理]

本発明者らの研究により、結晶の軸方向温度勾配Gを決定する要素は、結晶側面の温度分布と固液界面の形状である、ということが明らかになっている。ここで、固液界面での温度は融点であるため、この二つの要素が決定されれば、結晶の温度を決定するための境界条件が決定され、結晶内部の定常温度分布は一意的に定まる。そこで本発明では、これら二つの要素を操作パラメータとし

て結晶欠陥の発現を制御することとしている。

<固液界面の形状>

固液界面の形状は、融液対流を変化させるパラメータの制御により任意に制御することが可能である。また、結晶外側面の温度分布も、ホットゾーンの構成により任意に制御することが可能である。

そこで、本発明者らは、固液界面の形状と結晶外側面の温度分布とを制御することにより、無欠陥結晶が容易に得られる条件の探索を行った。

まず、固液界面の形状とGとの関係について伝熱解析によって検討した。図1は、OSFリングが消滅するような成長速度近傍における固液界面形状の実測例を示したものである。図1に示されるように、そのような低い成長速度においては、一般に固液界面の位置は鷗型となり（図1と共に、図26Bの固液界面14を参照）、融液側に凸となるが、融液対流の状況によっては結晶側に凸とすることもできる。

次に、図2に示されるように、図1の形状を基にして固液界面形状をパターン化し、結晶中心での固液界面の高さを結晶の外周端の固液界面高さとの差（以下、「固液界面の高さ」という。）を、-20mm から+20mm まで、5mm間隔で変化させた仮想界面形状のセットを設定した（なお、既に説明したように、「固液界面の高さ」については、それを模式的に説明すれば、図26に示されるように、結晶11の結晶中心線11aにおける固液界面14の高さhとして規定される）。

<結晶側面の温度分布>

結晶側面の温度分布としては、総合伝熱解析の結果から得られる結晶側面温度分布をパターン化して図3に示すような温度分布を設定した（なお、「結晶側面」というのは、図26に示される結晶11の側面11bのことを言う）。そして、設定した温度分布 $T(X)$ は、次式（1）で与えた。

$$T(X) \text{ K} = 1685 \text{ K} - 1.78 X + a X (X - 400)^2 \quad \dots \text{式 (1)}$$

ここで、Xは固液界面からの距離（mm）であり、 $T(X)$ は固液界面からの距離Xmmにおける結晶側面の絶対温度である。

1 1

この式における固液界面での温度勾配は、 $G_0 = - (dT(X) / dX)_{x=0}$ とすると、 $G_0 = 1.78 + 1.6 \times 10^5 a$ で示される。そこで a の設定により、結晶側面の G_0 の値を 1.5 から 5.0 $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ まで、 0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ の間隔で与えた。結晶の長さは、 400mm の円筒とし、結晶直径は 210mm とした。

図4は、固液界面の高さを横軸とし、結晶側面の G （結晶引上げ方向の温度勾配。以下、本発明を説明する際の G は、この意味で使用する）を縦軸とした場合の結晶中心の G の等高線を示したものである。

< 固液界面の高さと結晶側面および結晶中心の G >

固液界面の高さにより、結晶中心の G （結晶引上げ方向の温度勾配。以下同じ）が非常に大きく変化することが解る。なお、ここでの G は、結晶側面および結晶中心ともに、融点から 1350°C までの温度勾配を意味するものであり、 G_0 ではないことに注意する必要がある。

この計算結果を基に、結晶の外側面の温度勾配 G と結晶中心の温度勾配との比を算出したものを図5に示す。この図5に示されるように、結晶の外側面の温度勾配 G と結晶中心の温度勾配との比が1に近く、かつ G が均一である条件は、固液界面の形状によって変化することが解る。そして更に、均一な G を得るためには、固液界面高さが高いほど大きな側面の温度勾配を与える必要があるということも解る。

ところで、公知刊行物4では、固液界面の形状が平滑であるときに G が均一となるとしているが、この計算結果（図5）を参照すると、それは結晶側面の G が小さい場合のみ成立する条件であるに過ぎないということが判る。また、この計算結果を参照することによって、固液界面の高さ h が高い場合には、高温度勾配であっても均一な G が得られるということが解る。これに関し、公知刊行物2では、面内の平均 G が $3^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ 未満と温度勾配が低い方がニュートラル結晶が得やすいとしているが、界面の高さを高く設定しさえすれば、高温度勾配にても均一な G が得られるということが解る。

< 無欠陥結晶が得られる条件 >

このような関係に着目して、無欠陥結晶が容易に得られる条件の探索を行っ

1 2

た。なお、固液界面の高さ（図 2 6 の h）は、単位時間あたりのルツボの回転数、単位時間あたりの結晶回転数、磁場の印加の有無および磁場強度により調整した。また、結晶側面（図 2 6 の 1 1 b）の温度勾配は、結晶を取り囲む熱遮蔽体（例えば、図 2 7 の熱遮蔽体 2 3）の液面からの高さにより調整した。

また、固液界面の高さは、結晶の引き上げ後、結晶軸を含む縦方向に結晶を切断して板状のサンプルを取得し、X線トポグラフにより、成長縞を観測することにより評価した。

結晶側面の温度勾配は、総合伝熱解析により求めた。前節で、総合伝熱解析による G の評価が、融液対流の効果を正確に評価できないために精度が乏しいということ述べてきた。しかしそれは、固液界面位置が融液対流により変化するためである。結晶側面の端部においては固液界面高さは、原理的に対流による変化を殆ど受けない。従って、結晶内部の G と比べ、その信頼性は高い。

結晶直径 2 1 0 mm、ルツボ直径 2 2 インチである引き上げ条件の設定にて、固液界面高さと結晶側面の G の条件の組み合わせによる欠陥種の分布の変化を調べた。結晶は、徐々に成長速度を低下させて成長させた。そして、結晶の各位置における欠陥種の分布を、Secco エッチングおよび熱処理後の X 線トポグラフ、そして Cu デコレーション法により評価した。

[表 1]

試料	固液界面高さ	結晶側面の温度勾配	磁場印加
図 6 の結晶	-5.7 mm	2.1 °C/mm	無
図 7 の結晶	+7.0 mm	2.7 °C/mm	水平磁場 2000 ガウス
図 8 の結晶	+14.7 mm	2.82 °C/mm	水平磁場 3000 ガウス

以上の 3 つの結晶についての評価結果の例を図 6、7、8 に示す。図 6、7、8 は、横軸を成長速度として縦軸を結晶の半径方向の位置としたときの欠陥種の存在領域を示す。

無欠陥結晶の得られる成長速度範囲は、言うまでもなく O S F 領域と無欠陥領域との遷移速度の半径方向における最低速度 $V_{osf,min}$ と無欠陥領域と転位クラスタ領域との遷移速度の半径方向における最大速度 $V_{dis,max}$ との間であ

1 3

る。このように定義された $V_{\text{osf, min}}$ と $V_{\text{dis, max}}$ は、図 7 及び図 8 中に破線で示されている。

ここで、 $\Delta V = V_{\text{osf, min}} - V_{\text{dis, max}}$ としたとき、 ΔV が正である場合にのみ、無欠陥結晶が得られることになる。また、このように ΔV を定義した場合には、引き上げ速度の許容幅が ΔV であるということにもなり、それが大きくなるほど工業生産に適するということになる。そして更に、 $V_{\text{osf, min}}$ と $V_{\text{dis, max}}$ の平均値 V が大きくなるほど迅速に単結晶を引き上げることができるということになるので、平均値 V が大きくなるほど生産性に優れるということになる。

図 9 は、固液界面の高さを横軸とし、結晶側面の G を縦軸とした場合の ΔV の等高線が示している。ここで、 ΔV が正である場合、即ち図 9 で言えばこの図 9 中で斜線で示した範囲でのみ、無欠陥結晶の育成が可能である。また、工業的な制御範囲としては、図中の網掛け部分 ($\Delta V > 0.01 \text{ mm/min}$) の範囲で実施をすることが好ましい。

一方、図 10 には、固液界面の高さを横軸とし、結晶側面の G を縦軸とした場合の $V_{\text{osf, min}}$ と $V_{\text{dis, max}}$ の平均値 V の等高線を示した。図 9 および 10 からは、固液界面の位置が高く、結晶側面の温度勾配が高温度勾配（以下、単に高温度勾配条件と言う）であるほど高速で無欠陥結晶が引き上げられるということが解る。

<従来の知見と本発明者らにより得られた知見の相違>

ここで、従来発明に係る知見では、 G は均一でなければ無欠陥結晶は得られないとされてきた。これを考慮して、図 5 の温度勾配の均一性の図と図 9 の無欠陥結晶の得られる範囲とを比較してみた。すると、均一性の良好な条件と無欠陥結晶の得られる範囲とは完全に一致する訳ではないということが解る。つまり、結晶側面の温度勾配が低温度勾配となる条件（以下、単に低温度勾配条件と言う）では、かなり G が不均一であったとしても、無欠陥結晶が得られるのである。これは、従来発明に係る知見とは異なる知見である。

更に、従来の知見では、無欠陥結晶が形成される特定の V/G 比が存在すると

1 4

されてきた。それは、ボロンコフの理論 (V.V. Voronkov, J. Crystal Growth, Volume 59, page 625, 1982) により、空孔と格子間シリコンの濃度が等しくなり、ニュートラルな状態となる成長条件は V/G によって決定されるとされていることから当然のことのように取り扱われている。

しかしながらその一方で、 V/G の臨界値についての報告値の各研究機関間のバラツキは、異常に大きい。それは、それら全ての報告が、固液界面の形状の G への影響を見込んでいないためであるとも考えられる。

そこで、図 6, 7, 8 に示した例について、固液界面の形状効果を考慮した G を求め、欠陥領域の V/G による評価を行った。 G の評価方法は、実測の固液界面形状を計算に用い、結晶側面の温度分布は総合伝熱解析により求めた分布を設定して伝熱計算により求めた。

その結果を図 1 1, 1 2, 1 3 に示す。図から、無欠陥領域を生じる V/G は、固液界面の高さによって大きく変化していることが解る。この図 1 1, 1 2, 1 3 から、固液界面形状によって無欠陥結晶の得られる V/G 値そのものが変化するということが解る。

ここで、公知刊行物 1 により報告された V/G の値は、固液界面が下に下がっている図 6 の結晶の場合の図 1 1 の値に相当した。そして、図 6 においてウエハ面を貫通する V の幅が非常に狭いことから、ウエハ面の全てが無欠陥であるように制御するのは極めて困難であるということが解る。このことから、公知刊行物 1 の報告に基づいて無欠陥結晶を製造するのはかなり困難であるとされていたことの裏付けが取れる。

<ボロンコフ理論と本発明>

固液界面の形状によって臨界の V/G が変化するという現象は、ボロンコフの理論によっても予測はできないものの、これによってある程度の裏付けをすることはできる。以下、固液界面の形状と関連して臨界 V/G が変化することに対してのボロンコフ理論による裏付けについて、簡単に説明をする。

ボロンコフ理論によれば、シリコンの固液界面においては、空孔と格子間シリコンとが熱平衡の点欠陥として同程度の濃度で、やや空孔の方が多く存在す

1 5

ると考える。そして、高温での拡散係数は格子間シリコンの方が大きいとする。空孔と格子間シリコンとは対消滅反応により、互いに濃度を急激に低下させるので、濃度勾配を生じ、固液界面から拡散による流入が生じる。その時、拡散係数の大きな格子間シリコンの方が多量に注入されるため、拡散時間の多く与えられる低速引き上げ条件では、濃度の相対関係の反転が生じ、格子間シリコンが優勢となる。この一方で、高速引き上げでは、多くの拡散時間が与えられず、対消滅反応のみが起こるため、元々優勢な空孔がそのまま優勢に残留することになるというモデルである。

ボロンコフが、ニュートラルな状態となる成長条件が特定の V/G により記述されることを導出したのは、1次元の点欠陥の拡散を前提にした場合である。つまり、固液界面が平坦かつ温度分布が半径方向に均一な場合に相当する。しかし実際の結晶は、一次元モデルでは記述できない。ボロンコフの考察に従えば、点欠陥の濃度勾配は温度勾配方向に生じるため、固液界面に垂直方向に強い濃度勾配が発生する。

つまり、固液界面が平坦でない場合には、格子間シリコンの拡散注入は結晶軸方向ではなく、固液界面に垂直方向に生じるため、固液界面の形状によって結晶の中心側への格子間シリコンの濃縮、または結晶の外方向への放散といった二次元拡散の効果が生じると考えることもできるであろう。従って、

「ニュートラル状態の得られる臨界 V/G は、固液界面の形状に依存する」という今回の実験結果は、定性的には、ボロンコフによる格子間シリコンの拡散注入理論によっても裏付けを行うことができる。

[発明の開示]

以上のようなことを踏まえて規定された本発明は、具体的には以下のようなものである。

(1) CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げるにあたって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の形状を考慮して無欠陥結晶を製造する方法。

なお、本発明の本質に照らせば、「CZ法によってシリコン融液からシリコ

16

ン単結晶を引き上げるにあたって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の高さであって、結晶中心の固液界面の高さを考慮して無欠陥結晶を製造する方法。」及び「CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げるにあたって、前記シリコン融液の対流を考慮して無欠陥結晶を製造する方法。」は上記（１）と実質的に同一のものと見ることもできる。

（２） CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げることによってシリコンインゴットを製造する方法であって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶の境界である固液界面の形状と、前記シリコン単結晶の結晶側面の温度分布と、を調整することによって無欠陥領域を含むシリコンインゴットを製造する方法。

（３） 前記固液界面の形状の調整は、結晶中心の固液界面の高さを調整することによって行い、前記シリコン単結晶の結晶側面の温度分布の調整は、結晶外周部の引き上げ方向の温度勾配を調整することによって行うことを特徴とする（２）記載の方法。

（４） 前記結晶中心の固液界面の高さを10mm以上とすることを特徴とする（３）記載の方法。

（５） 前記結晶中心の固液界面の高さの調整は、前記シリコン融液に対して印加される磁場の強度の調整、前記シリコン融液を貯留するルツボの単位時間あたりの回転数の調整、及び前記シリコン単結晶の単位時間あたりの回転数の調整よりなる群から選択される1以上のものによって行うことを特徴とする

（３）記載の方法。

（６） 前記磁場の強度を2500ガウス以上とすることを特徴とする

（５）記載の方法。

（７） CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げるにあたって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の結晶中心部分の高さを10mm以上としてシリコン単結晶の引き上げ速度を上げることにより、無欠陥結晶の生産効率を向上させる方法。なお、「固液界面の結晶中心部分の高さ」というのは、「結晶中心の固液界面の高さ」と同義である。

17

(8) CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げることによってシリコンインゴットを製造する装置であって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の結晶中心部分の固液界面の高さと、前記シリコン単結晶の結晶側面の温度勾配と、が図9の斜線で示された領域に属するように設定されてシリコン単結晶を引き上げることの特徴とするシリコンインゴット製造装置。

但し、この装置は、結果として、次の(I)から(III)いずれかの単結晶引き上げ条件下で単結晶を引き上げる場合を除く。

(I) 結晶の引き上げ速度を V (mm/min)とし、シリコンの融点から 1300°C の間の軸方向の結晶内の温度勾配の平均を G ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$)としたとき、 V/G で表される比が $0.20 \sim 0.22 \text{ mm}^2/^{\circ}\text{Cmin}$ となるように制御すること。

(II) 面内の平均 G が $3^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ 未満であり、 G_{edge} と G_{center} 間が $1.0^{\circ}\text{C}/\text{mm}$ 未満であること、 V を $V_{\text{OSFclose}} \pm 0.02 \text{ mm/min}$ に制御すること、平均 V を $V_{\text{OSFclose}} \pm 0.01 \text{ mm/min}$ に制御すること、並びに、水平磁場でその磁場強度が 2000G 以上の磁場印加をすること（なお、 G_{edge} は、結晶側面側の軸方向温度勾配の平均である。、 G_{center} は、結晶中心側の軸方向温度勾配の平均である。 V_{OSFclose} は、引き上げ速度を減少させていったときにOSFリングが消滅する引き上げ速度である。）。

(III) V (mm/min)は単結晶の引き上げ速度、 G ($^{\circ}\text{C}/\text{mm}$)はシリコン融点から 1350°C までの温度範囲における引き上げ軸方向の結晶内温度勾配の平均値、 G_{outer} は結晶の外側面における G 値、 G_{center} は結晶中心における G 値であるとして、結晶中心位置と結晶外周までの位置との間の V/G 値 $=0.16 \sim 0.18 \text{ mm}^2/^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}$ とし、 $G_{\text{outer}}/G_{\text{center}} \leq 1.10$ とすること。

ここで、図9の斜線で示された領域に関し、実際には固液界面の高さと結晶側面の温度勾配がともに図9の網掛けで示された領域内に入るように制御するのが、より好ましい。また、シリコンインゴット若しくはシリコンウエハの生産効率を考慮した場合には、図10のデータも考慮される。なお、一般的な実

18

施態様によれば、図9のデータも図10のデータも、ともにシリコンインゴット製造装置のメモリの中に格納されており、装置は適宜これを読み出して引き上げ条件の設定を行う。

(9) 0.40 mm/min以上の速度（更には、0.45 mm/min以上の速度）で引き上げられて製造された無欠陥結晶。無欠陥結晶は、好ましくは低酸素無欠陥結晶であり、後の実施例にて示されるように、引き上げ速度は0.56～0.49 mm/minに設定することもできる。

(10) ウエハ面内の全体が無欠陥な領域が55%（シリコンインゴット全長に対する長さの比率）以上（より好ましくは、70%以上）存在する口径200 mm以上のシリコンインゴット。このような広範囲の無欠陥領域を備える大口径シリコンインゴットを製造することは、従来技術に係る無欠陥結晶の製造方法では不可能であったために新規であり、これについても本発明の範囲に含まれる。なお、「ウエハ面内の全体が無欠陥な領域」というのは、インゴットから切り出されたウエハの面全体が無欠陥となるような領域を指している。

(11) 連続して製造された5本以上（より好ましくは、10本以上）のシリコンインゴット群であって、ウエハ面内の全体が無欠陥な領域が50%（シリコンインゴット全長に対する長さの比率）以上（より好ましくは、55%以上）存在する口径200 mm以上のシリコンインゴットのみで構成されているシリコンインゴット群。

従来技術に係る無欠陥結晶の製造方法では、無欠陥領域を安定に製造することは困難であったため、ウエハ面内の全体において無欠陥領域が55%以上存在するような大口径シリコンインゴットを安定して（例えば5本連続して）製造することはできなかったが、本発明によればそれが可能になる。

(12) 酸素濃度が24 ppm以下で、ウエハ面内の全体が無欠陥な領域が40%（シリコンインゴット全長に対する長さの比率）以上存在する口径200 mm以上のシリコンインゴット。

なお、上記(8)のシリコンインゴット製造装置に対応するシリコンインゴッ

ト製造方法として、以下のようなものを提示することができる。

(13) CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げることによってシリコンインゴットを製造する方法であって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の結晶中心部分の固液界面の高さと、前記シリコン単結晶の結晶側面の温度勾配と、が図9の斜線で示された領域に属するように設定されてシリコン単結晶を引き上げることを特徴とするシリコンインゴット製造方法。

また、本発明は、その一面として、無欠陥結晶製造のための最適条件を導き出す一つの極めて有効な方法であると把握することもできる。従って、本発明は、その概念として、以下のようなものもその範囲の中に包含し、既存の電熱解析装置等を使用することによって固液界面の形状を解析し、無欠陥結晶製造のための最適条件を探索するような行為は、全て本発明の範囲に含まれることになる。

(14) CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げるにあたって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の形状を追跡することによって無欠陥結晶製造のための最適条件を導出する方法。

<(9)～(12)と従来技術>

ウエハ面内の全体において無欠陥領域が存在するインゴットについては、M. Hourai, H. Nishikawa, T. Tanaka, S. Umeno, E. Asayama, T. Nomachi, G. Kelly, "Semiconductor Silicon" Electrochemical Society Proceedings PV 98-1, 1998, p453 (以下、公知刊行物5)において、6インチ(150mm)の結晶について全長の73%(但し、提示されている写真から判断した値)がそのような無欠陥領域となっているインゴットが開示されている。また、J. G. Park, G. S. Lee, J. M. Park, S. M. Chou, H. K. Chung, "Defect in Silicon III" Electrochemical Society Proceedings PV 99-1, 1999 p324 (以下、公知刊行物6)には、200mm インゴットが、結晶全長1200mmの内、600mm(即ち、全長の50%)が無欠陥であるものができたということが報告されている。

20

従って、上記（10）の「ウェハ面内の全体が無欠陥な領域が55%（シリコンインゴット全長に対する長さの比率）以上（より好ましくは、70%以上）存在する口径200mm以上のシリコンインゴット」というものが新規であることは明らかである。

また、公知刊行物6の方法によれば、ウェハ面内の全体が無欠陥な領域が50%存在する口径200mm以上のシリコンインゴットを作ることには出きるにしても、そのようなものを安定して製造することはできないため、上記（11）の「連続して製造された5本以上（より好ましくは、10本以上）のシリコンインゴット群であって、ウェハ面内の全体が無欠陥な領域が50%（シリコンインゴット全長に対する長さの比率）以上（より好ましくは、55%以上）存在する口径200mm以上のシリコンインゴットのみで構成されているシリコンインゴット群」というものが新規であることも明らかである。

また、上記の公知刊行物5及び6においても、酸素濃度が24ppma以下のものは開示されていないため、上記（12）の「酸素濃度が24ppma以下で、ウェハ面内の全体が無欠陥な領域が40%（シリコンインゴット全長に対する長さの比率）以上存在する口径200mm以上のシリコンインゴット」というものが新規であることも明らかである。

ところで、上記の公知刊行物6においては結晶の引き上げ速度についての記述は存在しないが、公知刊行物5には0.40 mm/minで結晶を引き上げることが記載されている。しかしながら、公知刊行物5において0.40 mm/minで引き上げられた結晶は6インチ（150mm）のものであって200mmのものではない。また、公知刊行物4には0.55 mm/minの結晶引き上げ速度で無欠陥状態が形成されたことについての報告がなされているが、当該速度で引上げた場合には、結晶の一部が無欠陥状態になったというだけで、当該速度で引上げた場合にウェハ面内の全体において無欠陥領域が存在するインゴットが製造されたわけではない。これは、0.53 mm/minの結晶引き上げ速度で無欠陥状態が形成されたことを報告しているM. Iida, W. Kusaki, M. Tamatsuka, E. Iino, M. Kimura, S. Muraoka, "Defect in Silicon III" Electrochemical Society

2 1

Proceedings PV 99-1, 1999 p499 (公知刊行物 7) についても同様である。

従って、上記 (9) の「0.40 mm/min以上の速度 (更には、0.45 mm/min以上の速度) で引き上げられて製造された無欠陥結晶」というものが新規であることも明らかである。

なお、無欠陥結晶 (完全結晶) というのは、ボイド (空洞) 欠陥、酸化誘起積層欠陥 (OSF; Oxidation Induced Stacking Fault)、及び転位クラスタのいずれも存在しない結晶のことを意味する。また、無欠陥領域 (完全結晶領域) もしくは無欠陥な領域というのは、結晶の中でも、ボイド (空洞) 欠陥、酸化誘起積層欠陥 (OSF; Oxidation Induced Stacking Fault)、及び転位クラスタのいずれも存在しない領域のことを意味する。

また、固液界面形状の調整は、単位時間あたりの結晶回転数の調整、単位時間あたりのルツボ回転数の調整、磁場強度および磁場の方向の調整、ボトムヒータ出力の調整、或いはこれらの組み合わせによって行うことができる一方で、結晶側面の軸方向温度勾配 (G) の調整は、熱遮蔽体とシリコン融液の間の距離の調整、引き上げられている結晶を囲繞するクーラーやヒーターの設置、ボトムヒータ出力の調整、或いはこれらの組み合わせによって行うことができる。

図面の簡単な説明

図 1 は、OSF リングが消滅するような成長速度近傍における固液界面形状の実測例を示す図である。

図 2 は、計算のために設定した界面形状のセットを示す図である。

図 3 は、結晶側面の温度分布を示す図である。

図 4 は、固液界面の高さを横軸とし、結晶側面の G を縦軸とした場合の結晶中心の温度勾配 G の等高線を示す図である。

図 5 は、固液界面の高さを横軸とし、結晶側面の G を縦軸とした場合の結晶の外側面の温度勾配 G と結晶中心の温度勾配との比の等高線 (Gedge/Gcenter) を示す図である。

図 6 は、引き上げ速度と半径方向における欠陥種の存在領域との関係を示す

図である。

図 7 は、引き上げ速度と半径方向における欠陥種の存在領域との関係を示す図である。

図 8 は、引き上げ速度と半径方向における欠陥種の存在領域との関係を示す図である。

図 9 は、固液界面の高さを横軸とし、結晶側面の G を縦軸とした場合の $V_{osf,min} - V_{dis,max}$ の等高線を示す図である。斜線部は、 $V_{osf,min} - V_{dis,max} > 0$ の領域であり、無欠陥結晶を製造することができる領域を示す。斜線部の中のハッチング部は、その中でも工業生産に適した領域を示す。

図 10 は、固液界面の高さを横軸とし、結晶側面の G を縦軸とした場合の $V_{osf,min}$ と $V_{dis,max}$ の平均値の等高線を示す図である。

図 11 は、図 6 の結晶について、 V/G と半径方向における欠陥種の存在領域との関係を示す図である。

図 12 は、図 7 の結晶について、 V/G と半径方向における欠陥種の存在領域との関係を示す図である。

図 13 は、図 8 の結晶について、 V/G と半径方向における欠陥種の存在領域との関係を示す図である。

図 14 は、固液界面の形状におよぼす結晶回転数の影響を示す図である。

図 15 は、固液界面の形状におよぼすルツボ回転数の影響を示す図である。

図 16 は、固液界面の形状におよぼす水平磁場の強度の影響を示す図である。

図 17 は、引き上げ速度の軸方向のパターンを示す図である。

図 18 は、無欠陥結晶の X 線トポグラフを示す電子データ写真である。

図 19 は、結晶の長さ方向の位置と半径方向位置における欠陥種の存在領域を示す図である。

図 20 は、引き上げ速度の軸方向のパターンを示す図である。

図 21 は、結晶の長さ方向の位置と半径方向位置における欠陥種の存在領域を示す図である。

図 22 は、引き上げ速度の軸方向のパターンを示す図である。

2 3

図 2 3 は、結晶の長さ方向の位置と半径方向位置における欠陥種の存在領域を示す図である。

図 2 4 は、酸素濃度と OSF 密度との関係を示す図である。

図 2 5 は、「固液界面の形状」を説明するための図である。

図 2 6 は、「固液界面の高さ」を説明するための図である。

図 2 7 は、本発明を実施するために必要な手段を例示した C Z 炉内の状態を図示したブロック図である。

発明を実施するための最良の形態

以上述べてきたように、固液界面高さと結晶側面の温度勾配を適正な状態に制御することにより、無欠陥結晶が得られる。結晶側面の温度勾配については、結晶側面の受ける輻射環境の調整により、調整可能なことは良く知られている。しかし固液界面の高さの調整については、数値的な事前評価は困難である。しかしながら、これをコントロールする因子とその作用の定性的傾向は明確であり、若干の試行錯誤により制御条件を見い出すことができる。

以下に、固液界面の高さの制御例を示す。図 1 4, 1 5, 1 6 に、それぞれ単位時間あたりの結晶回転数、単位時間あたりのルツボ回転数、横磁場の印加強度と固液界面の高さとの関係を示した。これらの図に示されるように、単位時間あたりの結晶回転数を上げるほど、単位時間あたりのルツボ回転数を上げるほど、そして横磁場の印加強度を上げるほど、固液界面は上昇することが解る。その理由を以下に説明する。

固液界面の高さは、Stefan 条件と言われる熱バランス式（下式（2））により決定され则认为られている。

$$L \rho V = K_l G_l - K_s G_s \quad \cdots \text{式 (2)}$$

ここで、L は凝固潜熱、 ρ は密度、V は成長速度である。また、 K_l , K_s は融液および結晶の熱伝導率、 G_l , G_s は融液および結晶の温度勾配である。

固液界面では、エネルギーバランス上、上式は常に満足されなければならない、固液界面位置は上の式を満足させる位置に常に移動すると考えられている。つ

2 4

まり、融液の温度勾配 G_l は、固液界面の位置を強く支配する事が解る。融液内の温度分布は、融液対流の影響を強く受けるため、対流を支配する要因を操作することにより、固液界面の位置をコントロールすることができる。

結晶回転数の上昇は、結晶回転による融液の巻き上げ流を誘起するため高温の融液が結晶の固液界面付近に近づき、 G_l を増加させるため固液界面位置の上昇を招く。ルツボ回転の増加は、ルツボ内の自然対流を抑制させる効果を持つことが知られており、相対的に結晶回転に誘起される対流の効果を助長するため界面の上昇を招く。磁場の印加は、融液内の対流を抑制するため対流による熱輸送を抑制する。そのため、融液内での温度勾配 G_l が増加し、固液界面の上昇を招く。以上のことは、定性的に良く説明されている。定量的に予測するためには、乱流を含む融液対流のシミュレーションを行う必要があり、困難を伴うが、定性的傾向は明白であるため若干の試行錯誤により制御することが可能である。

[本発明に係る無欠陥結晶の育成条件を設定するための一般的手順]

本発明に係る無欠陥結晶を育成する条件を設定する一般的な手順を以下に示す。

(Step 1) まず、図 9, 10 を参照して、所望の成長速度および成長速度の許容範囲 (ΔV) のねらいを決定する。

(Step 2) 総合伝熱解析により、その設定の結晶側面の G を得るホットゾーン構成を決定する。

(Step 3) (Step 2) で決定した ホットゾーン にて、引き上げ速度を徐々に減少させて結晶を引き上げる。

(Step 4) 引き上げた結晶を縦方向に切断し、欠陥種の分布を評価する。そして、ニュートラル領域が発生する引き上げ速度およびその引き上げ速度近傍における固液界面の高さを評価する。

(Step 5) (Step 4) での評価結果を図9に参照して、固液界面の高さ及び結晶側面の G を適正な範囲に調整する手段を講じ、再度 (Step 3) を行う。

固液界面の高さを調整する手段としては、前述したように、単位時間あたり

2 5

の結晶回転数の調整、単位時間あたりのルツボ回転数の調整、所定強度の横磁場の印加などを挙げることができる。また、結晶側面の温度勾配の調整については、結晶側面の受ける輻射環境の調整によって行うことができる。そして、このような操作により、容易に無欠陥結晶を得る成長条件を見つけることができる。なお、このような成長条件の探索にあたっては、必要に応じて当業者による設計変更が織り交ぜられることは言うまでもない。

[実施例]

以下に、本発明の実施例を示す。

結晶直径 210 mm、ルツボ直径 2 2 インチである引き上げ条件の設定下において、固液界面高さで結晶側面の G の条件の組み合わせによる欠陥種の分布の変化を調べた。結晶は、徐々に成長速度を低下させて成長させた。そして、結晶の各位置における欠陥種の分布を、Secco エッチングおよび熱処理後の X 線トポグラフそして Cu デコレーション法により評価した。以下、3 つの成長条件での結果を例として示す。

[表 2]

試料	固液界面高さ	結晶側面の温度勾配	磁場印加
図 6 の結晶	-5.7 mm	2.1 °C/mm	無
図 7 の結晶	+7.0 mm	2.7 °C/mm	水平磁場 2000 ガウス
図 8 の結晶	+14.7 mm	2.82 °C/mm	水平磁場 3000 ガウス

酸素濃度は、24 から 32 ppma (OLD ASTM, F 121-79) である。図 6, 7, 8 は、横軸を成長速度として縦軸を結晶の半径方向の位置としたときの欠陥種の存在領域を示す欠陥種の領域図である。

無欠陥結晶の得られる成長速度範囲は、OSF 領域と無欠陥領域との遷移速度の半径方向における最低速度 $V_{osf,min}$ と無欠陥領域と転位クラスター領域との遷移速度の半径方向における最大速度 $V_{dis,max}$ との間である。 $\Delta V = V_{osf,min} - V_{dis,max}$ としたとき、 ΔV が正である場合のみ無欠陥結晶が得られる。また、引き上げ速度の許容幅が ΔV となり、それが大きくなるほど工業生産に適し、 $V_{osf,min}$ と $V_{dis,max}$ の平均値 V が大きくなるほど生産性に優

れる。

[表 3]

試料	V osf, min	V dis, max	V
図 6 の結晶	0.320 mm/min	0.317 mm/min	0.003 mm/min
図 7 の結晶	0.462 mm/min	0.460 mm/min	0.002 mm/min
図 8 の結晶	0.482 mm/min	0.452 mm/min	0.030 mm/min

このような実験を重ねた結果を図 9, 10 に示す。図 9 は、固液界面の高さを横軸とし、結晶側面の G を縦軸とした場合の ΔV の等高線を示したものである。図 9 の斜線で示した範囲でのみ、無欠陥結晶の育成が可能であり、また、工業的な制御範囲としては、図中の斜線の中でもハッチング部 ($\Delta V > 0.01$ mm/min) であることが好ましい。

また、図 10 には、固液界面の高さを横軸とし、結晶側面の G を縦軸とした場合の V osf, min と V dis, max の平均値 V の等高線が示されている。図 9 および図 10 から、固液界面の位置が高く、高温勾配であるほど高速で無欠陥結晶が引き上げられるということが判る。

図 9 の斜線部で示される固液界面の高さおよび結晶側面の温度勾配の組み合わせであるときに、図 10 で示される成長速度にて引き上げるにより、無欠陥結晶を得ることができる。

固液界面の高さの調整手段としては、図 14, 15, 16 に例示するように、単位時間あたりの結晶回転数の調整、単位時間あたりのルツボ回転数の調整、横磁場の印加強度の調整が挙げられる。図に示すように、結晶回転数を上げるほど、ルツボ回転数を上げるほど、そして横磁場の印加強度を上げるほど固液界面は上昇することが解る。

図 9, 10 から、固液界面の高さが 10 mm 以上であるとき、無欠陥結晶が速い引き上げ速度で、かつ成長速度の広い許容幅にて製造できる範囲が存在することが解る。また、図 16 から、そのような固液界面高さは 2500 ガウス以上の水平磁場の印加により容易に得られるということが解る。

また、それ以外に、固液界面高さに影響する因子は多く、そのいずれもが制

27

御パラメータとして用いることができる。例えば、ルツボ底部に設置したヒータのパワーを増加させると固液界面高さは上昇する。また、磁界の種類がカスプ磁界であっても、水平磁場（横磁場）と同様、固液界面の高さを制御することができる。また、ルツボ内にルツボより直径の小さい第二のルツボまたは円筒状の石英管を浸漬することによっても、固液界面の高さを調整することができる。つまり、融液の対流に影響する因子は、どのようなものであっても固液界面の高さを調整する手段として用いることができる。

結晶の側面の温度勾配の調整は、結晶側面の受ける輻射環境の調整により行うことができる。つまり、結晶の側面の温度勾配は、熱遮蔽体23の底面とシリコン融液13の間の距離の調整、側面温度調整手段24としてのヒーターもしくはクーラーの設置などを含むホットゾーンの設計により任意に調整することができる。

結晶の長さの増加により固液界面の高さ及び結晶側面の温度勾配は徐々に変化する。従って、長さの増加に伴い、成長速度を僅かに修正・調整することが好ましい。

前述したように、結晶内の温度分布は、「固液界面の形状」と「結晶側面の温度分布」とによって一意的に決定される。そして本発明者らは、「固液界面の形状」というものを、「結晶中心の固液界面の高さ」という概念で定型化した。言い換えれば本発明者らは、「固液界面の形状」というものを、「結晶中心の固液界面の高さ」により代表させて表現したのである。また、本発明者らは、「結晶側面の温度分布」というものを、「結晶側面の温度勾配」という概念で定型化した。言い換えれば本発明者らは、「結晶側面の温度分布」というものを、「結晶側面の温度勾配」により代表させて表現したのである。そして本発明者らは、前述したように、それらをパラメータとして条件設定を行うことにより、無欠陥領域が容易に得られることを示したのである。

しかし、固液界面の形状および結晶側面の温度分布には、様々なタイプがあり得る。しかし、その場合も、図9, 10で示されるような傾向は維持され、若干のズレが生ずるだけである。つまり、以下の手順によって無欠陥結晶の製

造条件を容易に見つけだすことができるということには、何ら変わりがないのである。

(Step 1) まず、図9, 10を参照して、所望の成長速度および成長速度の許容範囲 (ΔV) のねらいを決定する。

(Step 2) 総合伝熱解析により、その設定の結晶側面の G を得る ホットゾーン 構成を決定する。

(Step 3) (Step 2) で決定したホットゾーン にて、引き上げ速度を徐々に減少させて結晶を引き上げる。

(Step 4) 引き上げた結晶を縦方向に切断し、欠陥種の分布を評価する。そして、ニュートラル領域が発生する引き上げ速度およびその引き上げ速度近傍における固液界面の高さを評価する。

(Step 5) (Step 4) での評価結果を図9に参照して、固液界面の高さ及び結晶側面の G を適正な範囲に調整する手段を講じ、再度 (Step 3) を行う。

固液界面の高さを調整する手段としては、前述のように、結晶回転数、ルツボ回転数、横磁場の印加強度の調整などの手段を採用することができる。また、結晶側面の温度勾配については、前述のように、結晶側面の受ける輻射環境の調整により行う。

図9, 10は8インチの結晶について作成されたものであるから、6インチおよび12インチの結晶にはそのまま適用することはできない。しかし、無欠陥結晶を製造する条件を見い出す手順として、固液界面高さと結晶側面の温度勾配の調整を用いる手順は、そのまま適用することができるのであるから、本発明によれば容易に無欠陥結晶の製造条件を見い出すことができる。

[無欠陥インゴットの製造]

以下に、無欠陥の長尺のインゴットを製造した実施例を示す。

<無磁場育成結晶の例>

結晶直径は 210 mm, ルツボ内直径は 22 インチ、固液界面高さは -5.7 mm, 結晶側面の温度勾配は 2.1 °C/mmで、磁場印加なし、結晶回転数は12rpm, ルツボ回転数は12rpm、という条件で結晶を引き上げた。引き上げ速度の引き上げ長

さに対するパターンは図17に示す通りであり、酸素濃度はおよそ28 ppma である。

図18に、引き上げた結晶を結晶軸を含む縦方向に切断した後、780℃で3時間プラス1000℃で16時間（酸素雰囲気）の熱処理を施したサンプルのX線トポグラフ写真を示す。

ここで、無欠陥部の中に見える白い部分と黒い部分は、それぞれ空孔優勢の無欠陥領域と格子間シリコン優勢の無欠陥領域に対応し、酸素の析出量が異なるため、コントラストの差がみえるが、ともに無欠陥である。図19に、欠陥種の分布を領域図として示す。この図19から、無欠陥の領域がインゴットの広い範囲に渡って得られたということが解る。

この成長条件は、図9において、許容成長速度 ΔV が正の領域には位置するものの、 ΔV が極めて小さい領域である。そのため、この条件での結晶の製造には困難が伴う。

<磁場印加育成結晶の例>

結晶直径は 210 mm, ルツボ内直径は 22 インチ、固液界面高さは +13.0mm, 結晶側面の温度勾配は 2.82 °C/mm、3000 ガウスの水平磁場印加、結晶回転数は12 rpm, ルツボ回転数は結晶回転と逆方向に 1.3 rpm、という条件で結晶を引き上げた。引き上げ速度の引き上げ長さに対するパターンは図20に示す通りであり、酸素濃度はおよそ26 ppma である。

図21に欠陥種の分布を示す。この図21から、無欠陥の領域がインゴットの広い範囲に渡って得られたということが解る。無欠陥結晶の得られた引き上げ速度は 0.43 ± 0.01 mm/min であった。この成長条件は、図9において、許容成長速度 ΔV が正でかつ大きい領域であることが解る。実際にこの条件での無欠陥結晶の製造は、極めて容易であった。

<低酸素濃度育成の例>

図9, 10の結晶における酸素濃度は、現在実用的な酸素濃度の範囲である24~32 ppma (OLD ASTM, F 121-79) である。しかし、本発明者らは、酸素濃度を 24ppma以下としたとき、図9における無欠陥結晶の得られる許容引き上げ速

30

度範囲は拡大し、また、無欠陥結晶の得られる成長速度も増加することを見出した。その場合も、前述の無欠陥結晶を製造する条件を見出す手順を用いることによって、容易に製造条件を見出すことができる。以下にその実施例を示す。

結晶直径は 210 mm, ルツボ内直径は 22 インチ、固液界面高さは 14.0mm, 結晶側面の温度勾配は 2.82 °C/mm、水平磁場 3000ガウスの磁場印加、結晶回転数は 12 rpm, ルツボ回転数は結晶回転と同方向に 1.3 rpm、という条件で結晶を引き上げた。引き上げ速度の引き上げ長さに対するパターンは図 22 に示す通りであり、酸素濃度は 12~14 ppma である。

図 23 に欠陥種の分布を示す。無欠陥の領域がインゴットの広い範囲に広がっており、無欠陥領域の得られる引き上げ速度範囲も 0.56~0.49 mm/min と高速度であることが解る。

なお、酸素濃度の低下によって無欠陥領域の発生する速度が上昇することについては Iida らの報告がある。(M. Iida, W. Kusaki, M. Tamatsuka, E. Iino, M. Kimura, S. Muraoka, "Defect in Silicon III" Electrochemical Society Proceedings PV 99-1, p499)。また、桜田ら(特開平11-199386号公報)は、酸素濃度が24ppma 以下の場合には、発生する OSF の密度が極めて低くなるため実質的な無欠陥結晶の製造が容易となることを示した。

例えば、780°Cで3時間プラス1000°Cで16時間(酸素雰囲気)の熱処理における酸素濃度と OSF の密度との関係を図 24 に示す。この図 24 から、酸素濃度が 24 ppma 以下では、OSF が発生しないことが解る。そして、OSF が発生しないため、無欠陥の領域が得られる引き上げ速度の範囲は、高酸素では $V_{osf, min}$ から $V_{dis, max}$ であったものが、ボイド欠陥が生じる最低引き上げ速度 $V_{void, min}$ と $V_{dis, max}$ の間となり、高酸素条件より広くなることが解るが、これらの知見からは、具体的な製造条件を導き出すことはできない。

従って、これらの知見から今回の結果は導き出すことができず、本発明の方法により初めて、従来の知見では何ら開示されていなかった具体的な製造条件

3 1

を導き出すことが可能になったとすることができる。そして、本発明の方法によって初めて、広い領域に渡って無欠陥領域を有するインゴットを安定かつ再現性良く製造することを可能にする条件を容易に見い出すことが可能となったとすることができる。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明は、シリコン融液からシリコン単結晶を引き上げるにあたって、シリコン融液とシリコン単結晶の境界である固液界面の形状と、引き上げ中の単結晶の側面における温度分布と、の関係を適切に調整することによって、無欠陥結晶を安定かつ再現性よく製造することを可能にしている。

このような本発明によれば、結晶の引き上げ方向及びウエハの面方向のいずれにおいても、広い範囲に渡って無欠陥領域を有するインゴットを安定かつ再現性良く製造することが可能になる。従って、本発明によれば、結晶の引き上げ方向の広い範囲に渡って無欠陥領域を形成することができるため、インゴット一本あたりから取れる無欠陥ウエハの数が多く、無欠陥ウエハの量産に好適である。また、本発明によれば、ウエハの面方向の広い範囲に渡っても無欠陥領域を形成することができるため、例えば直径200mm以上の大口径のウエハを製造するために大口径のインゴットを引き上げたような場合でも、図23から明らかなように、当該大口径のウエハの全面が無欠陥のものを安定して量産することができる。

例えば、本発明によれば、多少の困難を伴うにしても、磁場を印加しない状態でも直径200mmのウエハ面内の全てが無欠陥の領域が55%以上存在するインゴットを製造することができる（図19）。また、磁場（2500ガウス以上）を印加した場合には、直径200mmの面内の全てが無欠陥の領域が70%以上も存在するインゴットを容易に製造することができる（図21）。

更に本発明によれば、低酸素濃度の無欠陥結晶を安定して製造することができる。これは、低酸素濃度の大大口径ウエハを製造する場合も同様である（例え

3 2

ば、図 2 3 参照。これによれば、直径 2 0 0 m m の面内の全てが無欠陥の領域が 4 0 % 以上存在するインゴットが容易に製造されている）。

3 3

請求の範囲

1. CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げるにあたって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の形状を考慮して無欠陥結晶を製造する方法。
2. CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げることによってシリコンインゴットを製造する方法であって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶の境界である固液界面の形状と、前記シリコン単結晶の結晶側面の温度分布と、を調整することによって無欠陥領域を含むシリコンインゴットを製造する方法。
3. 前記固液界面の形状の調整は、結晶中心の固液界面の高さを調整することによって行い、前記シリコン単結晶の結晶側面の温度分布の調整は、結晶外周部の引き上げ方向の温度勾配を調整することによって行うことを特徴とする請求の範囲第2項記載の方法。
4. 前記結晶中心の固液界面の高さを10mm以上とすることを特徴とする請求の範囲第3項記載の方法。
5. 前記結晶中心の固液界面の高さの調整は、前記シリコン融液に対して印加される磁場の強度の調整、前記シリコン融液を貯留するルツボの単位時間あたりの回転数の調整、及び前記シリコン単結晶の単位時間あたりの回転数の調整よりなる群から選択される1以上のものによって行うことを特徴とする請求の範囲第3項記載の方法。
6. 前記磁場の強度を2500ガウス以上とすることを特徴とする請求の範囲第5項記載の方法。

7. CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げるにあたって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の結晶中心部分の高さを10mm以上としてシリコン単結晶の引き上げ速度を上げることにより、無欠陥結晶の生産効率を向上させる方法。

8. CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げることによってシリコンインゴットを製造する装置であって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の結晶中心部分の固液界面の高さと、前記シリコン単結晶の結晶側面の温度勾配と、が図9の斜線で示された領域に属するように設定されてシリコン単結晶を引き上げることを特徴とするシリコンインゴット製造装置。

但し、この装置は、結果として、以下の(I)から(III)いずれかの単結晶引き上げ条件下で単結晶を引き上げる場合を除く。

(I) 結晶の引き上げ速度を V (mm/min)とし、シリコンの融点から1300℃の間の軸方向の結晶内の温度勾配の平均を G (°C/mm)としたとき、 V/G で表される比が $0.20 \sim 0.22 \text{ mm}^2/\text{°Cmin}$ となるように制御すること。

(II) 面内の平均 G が3°C/mm未満であり、 G_{edge} と G_{center} 間が1.0°C/mm未満であること、 V を $V_{\text{OSFclose}} \pm 0.02 \text{ mm/min}$ に制御すること、平均 V を $V_{\text{OSFclose}} \pm 0.01 \text{ mm/min}$ に制御すること、並びに、水平磁場でその磁場強度が2000G以上の磁場印加をすること（なお、 G_{edge} は、結晶側面側の軸方向温度勾配の平均である。、 G_{center} は、結晶中心側の軸方向温度勾配の平均である。 V_{OSFclose} は、引き上げ速度を減少させていったときにOSFリングが消滅する引き上げ速度である。）。

(III) V (mm/min)は単結晶の引き上げ速度、 G (°C/mm)はシリコン融点から1350℃までの温度範囲における引き上げ軸方向の結晶内温度勾配の平均値、 G_{outer} は結晶の外側面における G 値、 G_{center} は結晶中心における G 値であるとして、結晶中心位置と結晶外周までの位置との間の V/G 値

35

$= 0.16 \sim 0.18 \text{ mm}^2 / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}$ とし、 $G_{\text{outer}} / G_{\text{center}} \leq 1.10$ とすること。

9. 0.40 mm/min以上の速度で引き上げられて製造された無欠陥結晶。

10. ウエハ面内の全体が無欠陥な領域が55%（シリコンインゴット全長に対する長さの比率）以上存在する口径200 mm以上のシリコンインゴット。

11. 連続して製造された5本以上のシリコンインゴット群であって、ウエハ面内の全体が無欠陥な領域が50%（シリコンインゴット全長に対する長さの比率）以上存在する口径200 mm以上のシリコンインゴットのみで構成されているシリコンインゴット群。

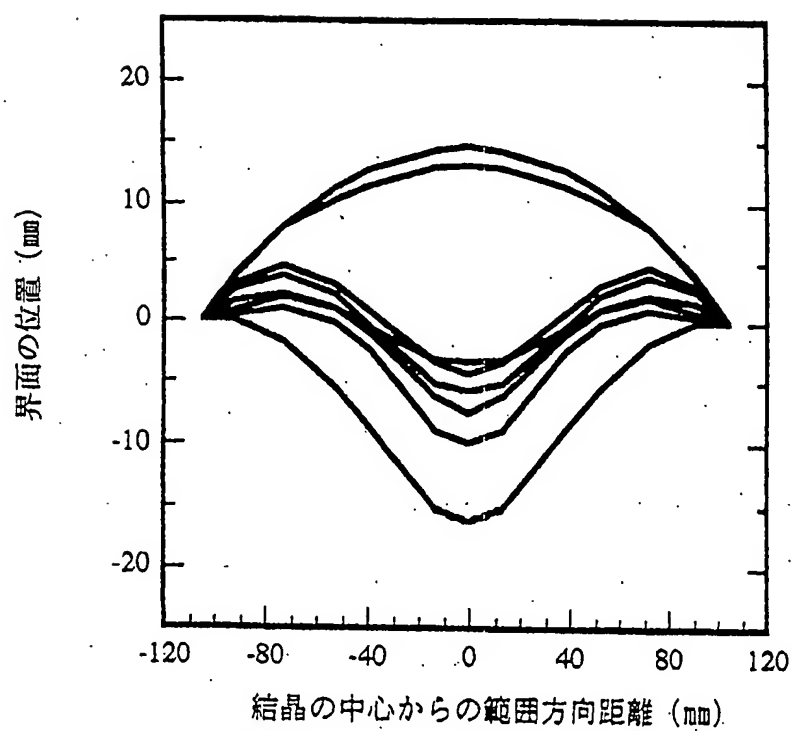
12. 酸素濃度が24 ppma以下で、ウエハ面内の全体が無欠陥な領域が40%（シリコンインゴット全長に対する長さの比率）以上存在する口径200 mm以上のシリコンインゴット。

13. CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げることによってシリコンインゴットを製造する方法であって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の結晶中心部分の固液界面の高さと、前記シリコン単結晶の結晶側面の温度勾配と、が図9の斜線で示された領域に属するように設定されてシリコン単結晶を引き上げることを特徴とするシリコンインゴット製造方法。

14. CZ法によってシリコン融液からシリコン単結晶を引き上げるにあたって、前記シリコン融液と前記シリコン単結晶との固液界面の形状を追跡することによって無欠陥結晶製造のための最適条件を導出する方法。

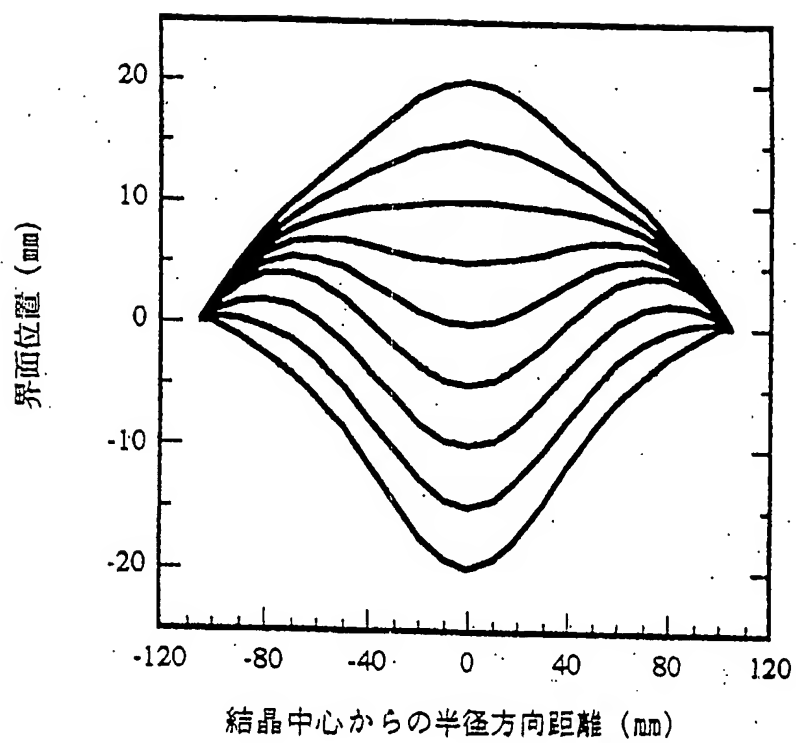
1 / 27

図 1



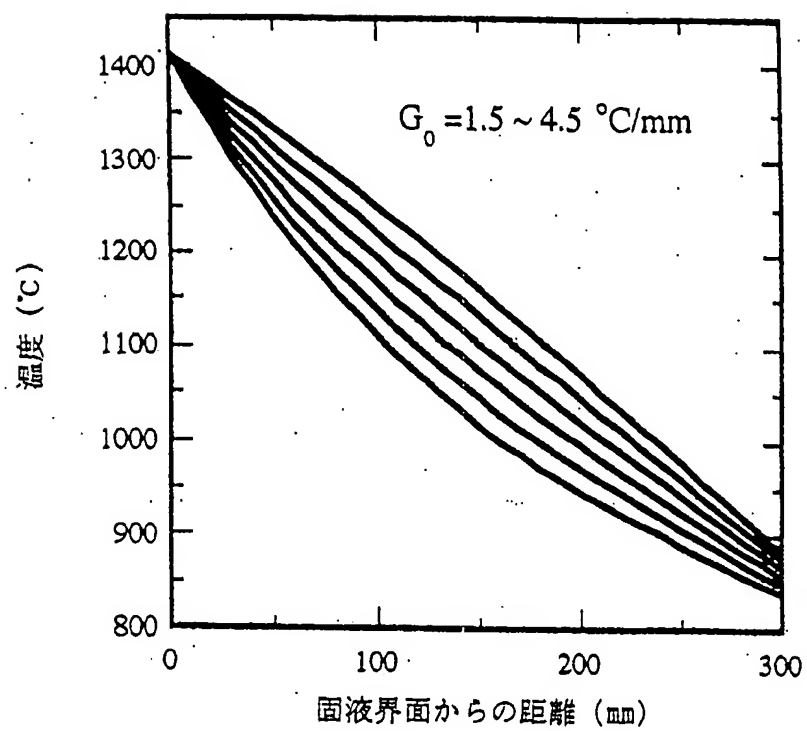
2 / 27

图 2



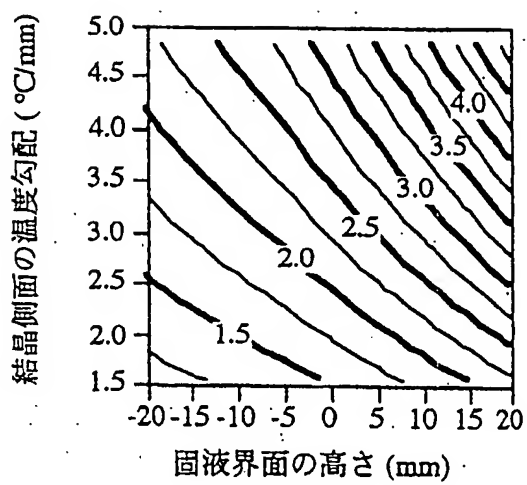
3 / 27

図 3



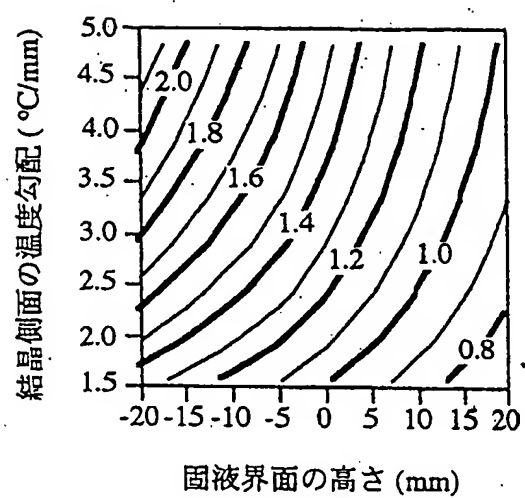
4 / 27

図 4



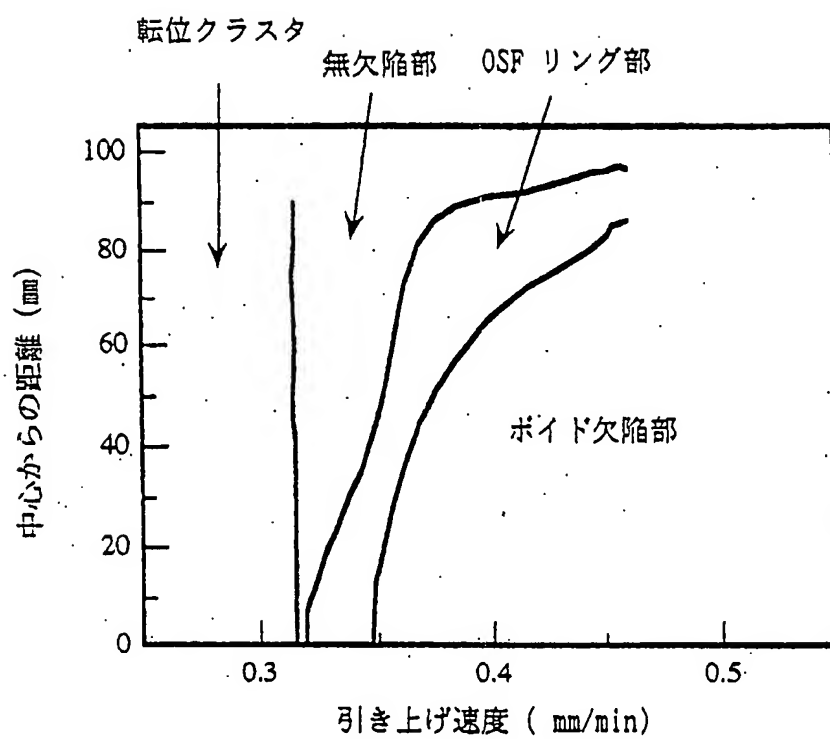
5 / 27

図 5



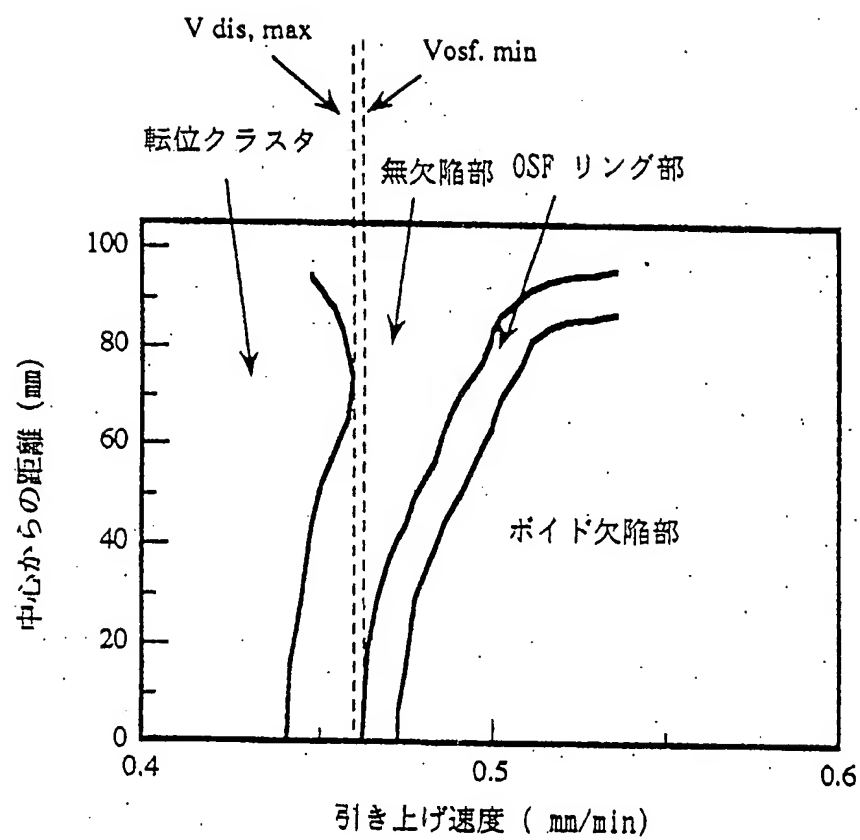
6 / 27

図 6



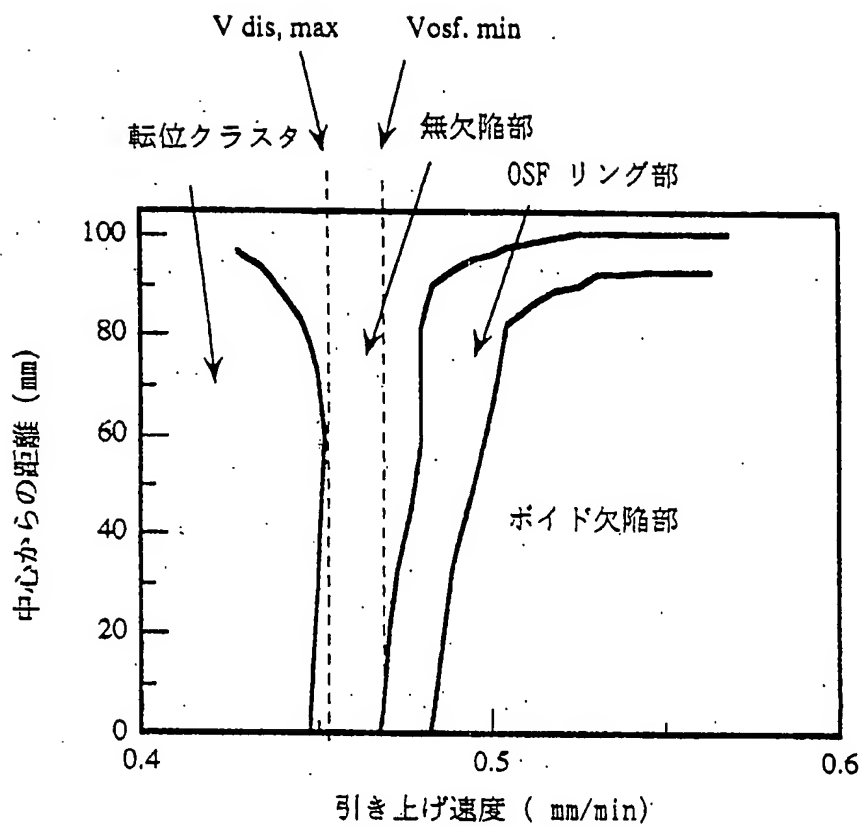
7 / 27

図 7



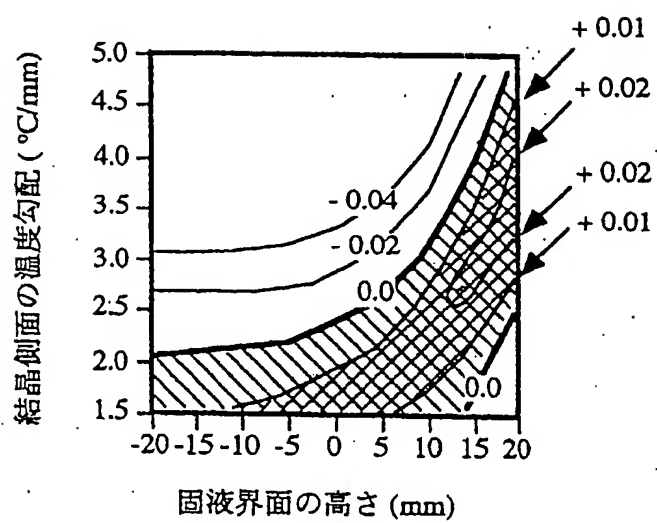
8 / 27

図 8



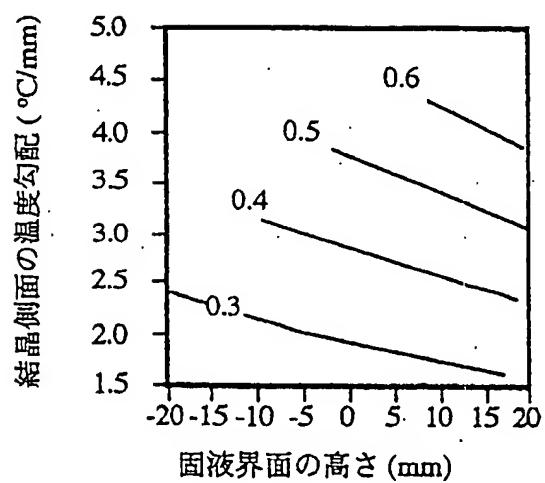
9 / 27

図 9



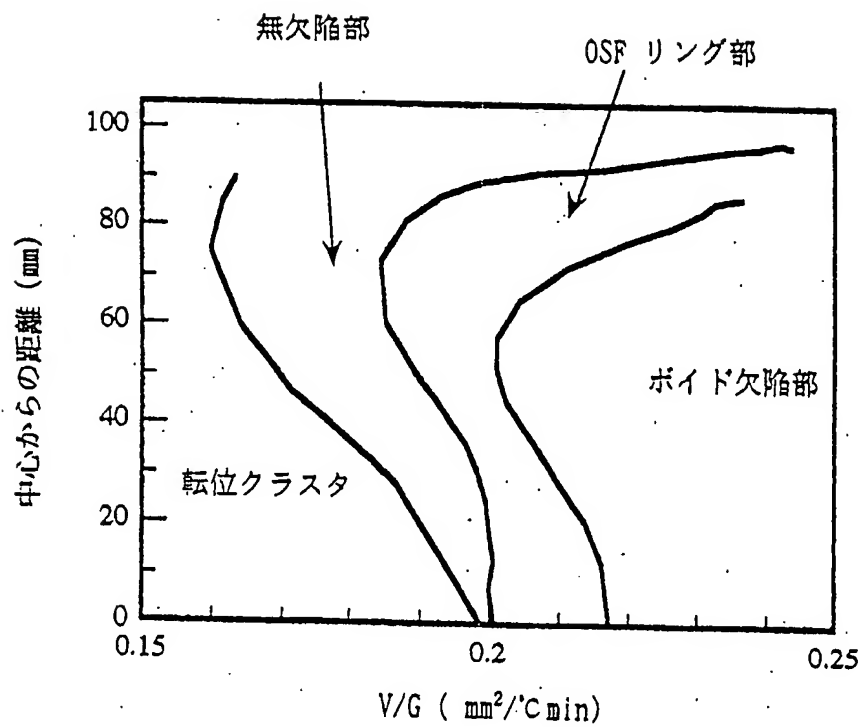
10/27

図10



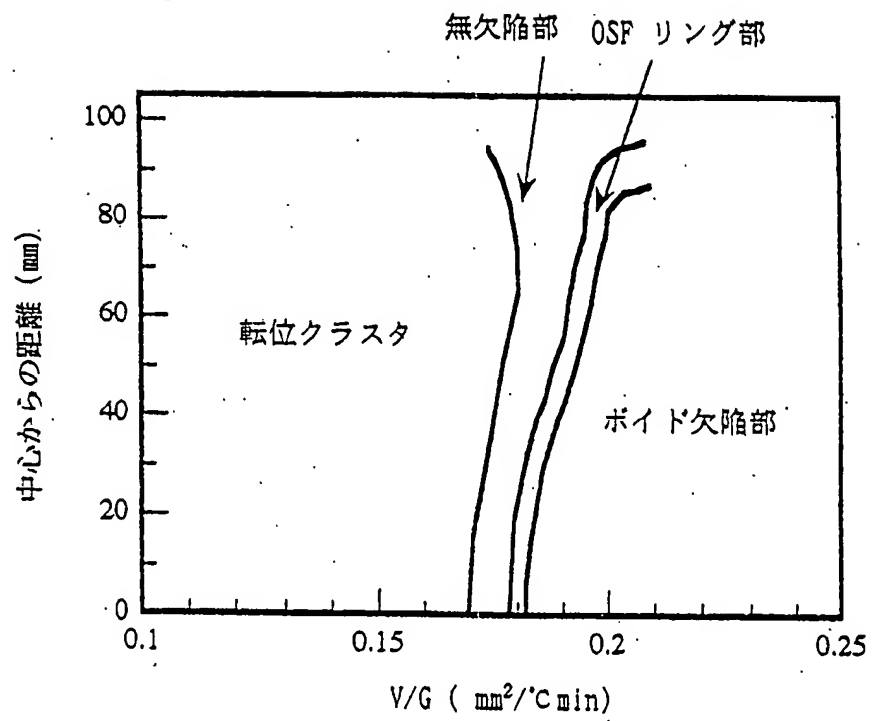
11/27

図 11



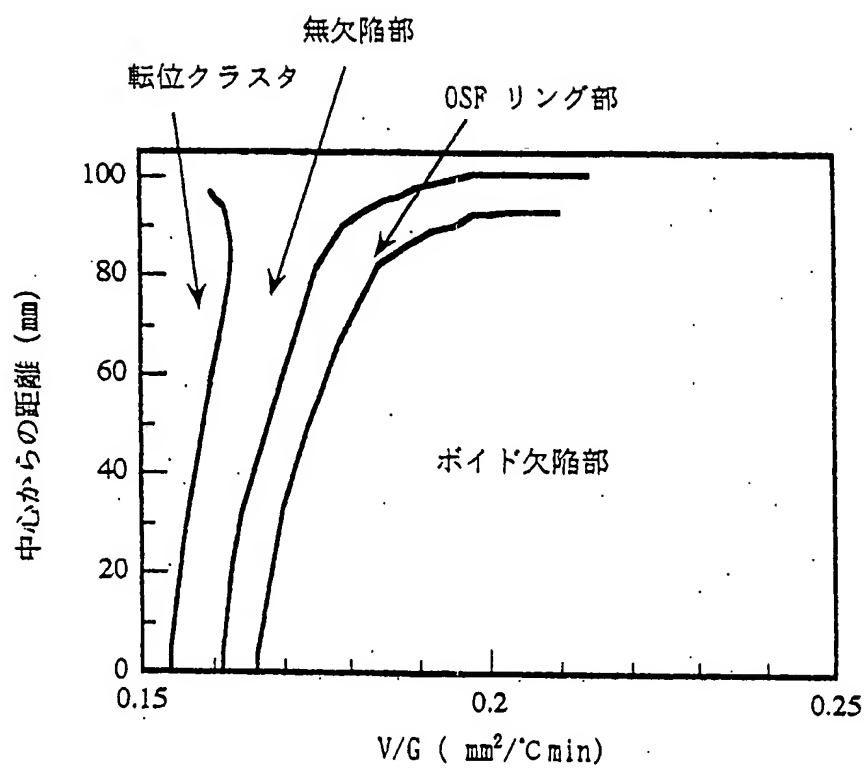
12/27

図 12



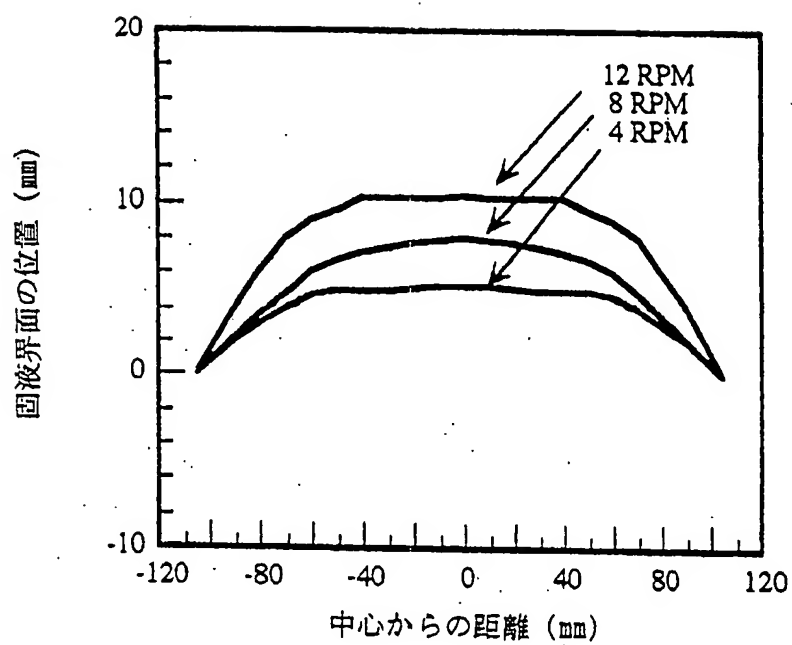
13/27

図 13



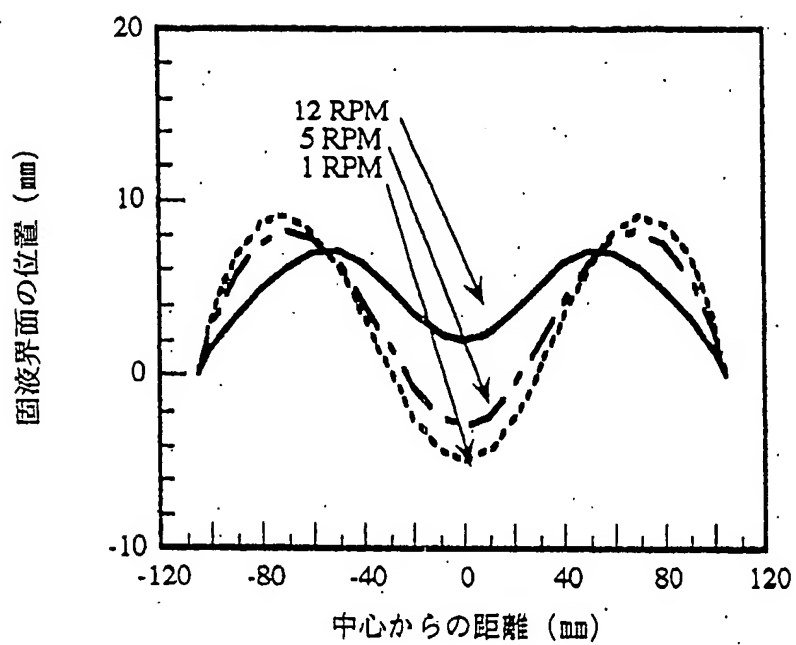
14/27

図14



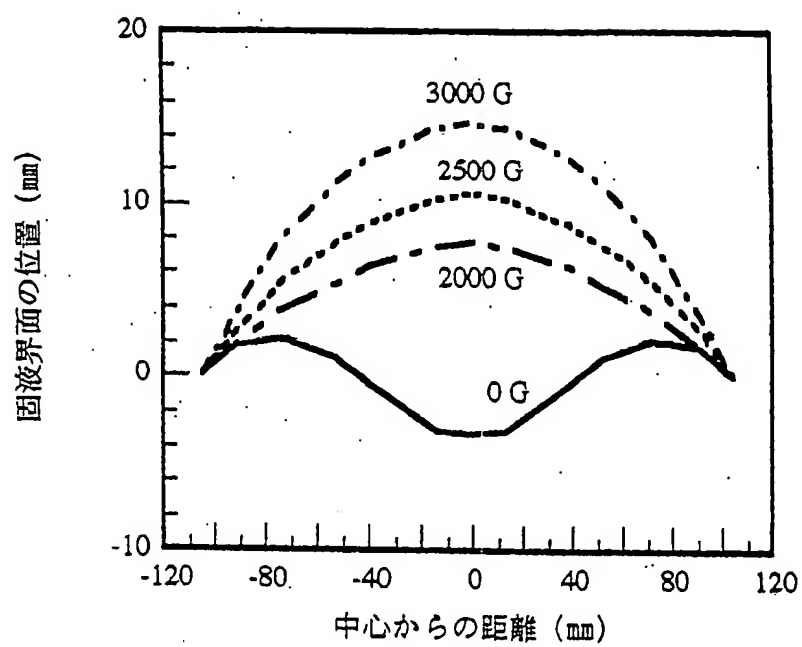
15 / 27

図 15



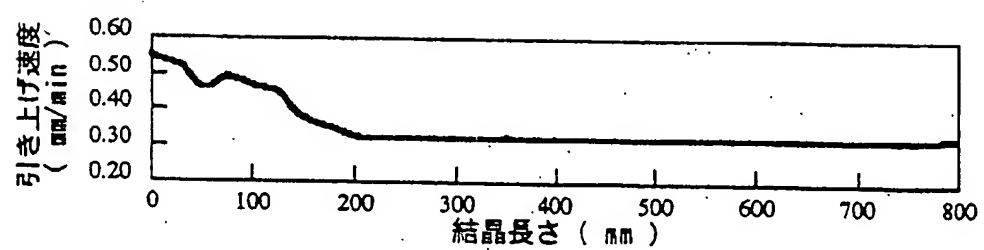
16 / 27

図 16



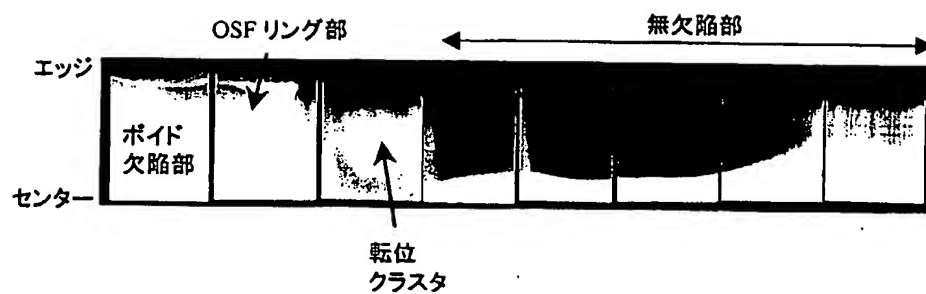
17/27

図 17



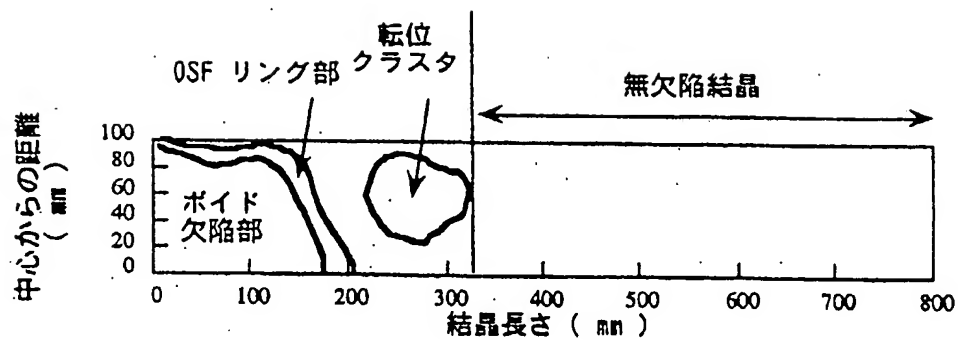
18 / 27

図 18



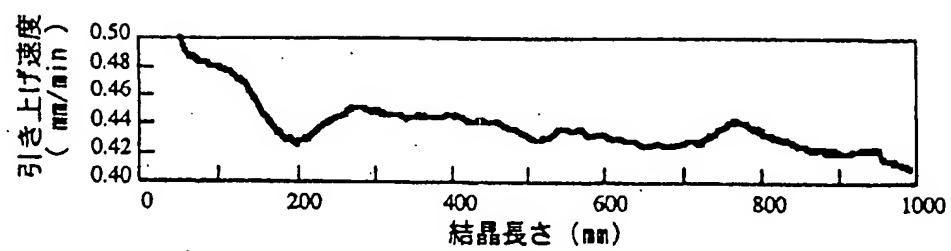
19/27

図 19



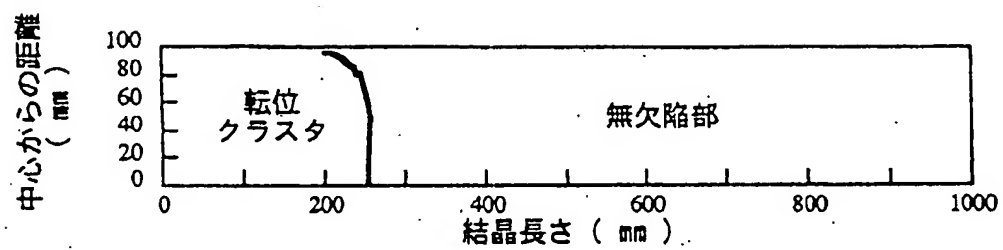
20/27

図 20



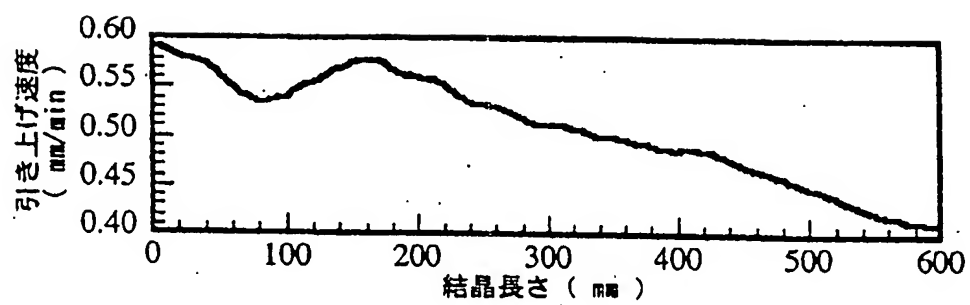
21/27

図 21



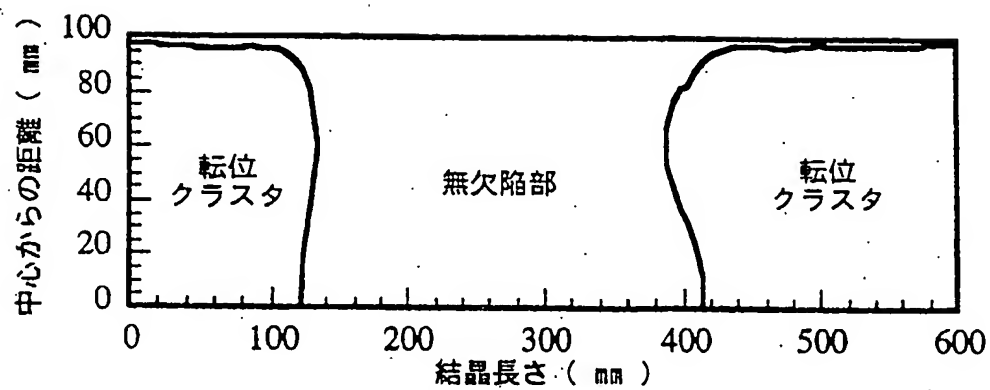
22 / 27

図 22



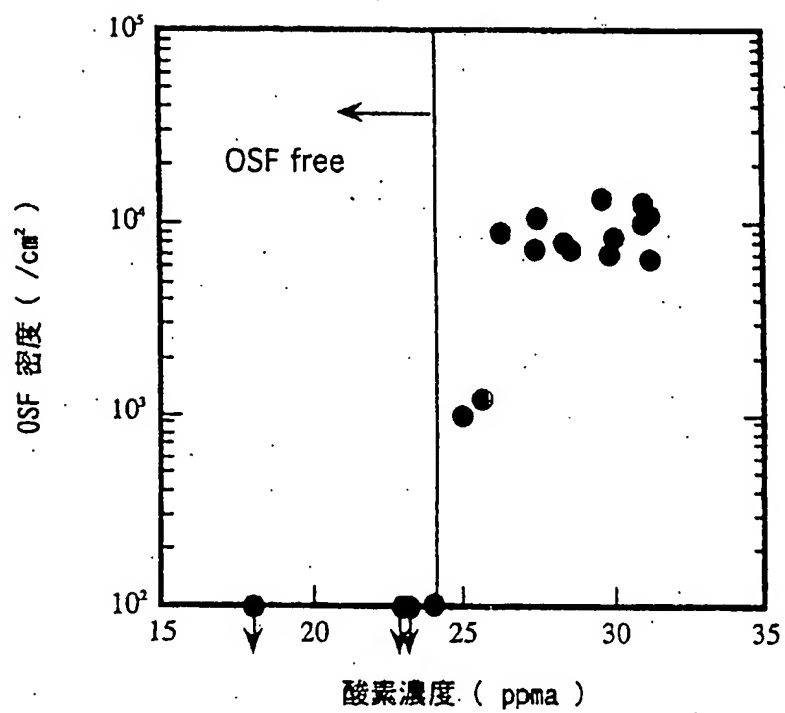
23 / 27

図 23



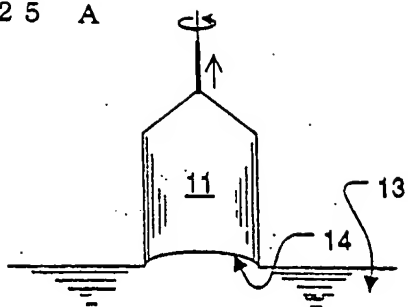
24 / 27

図 24

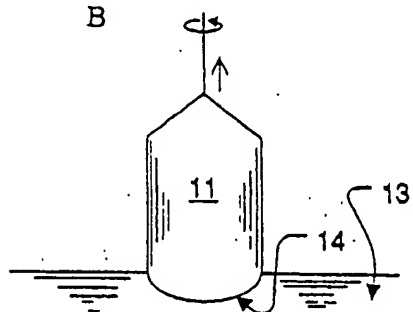


25 / 27

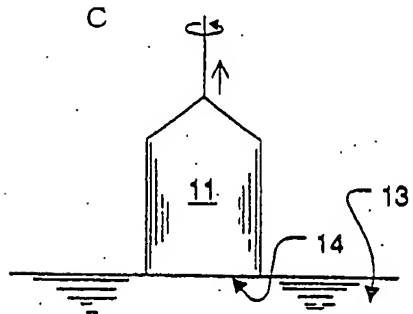
図 25 A



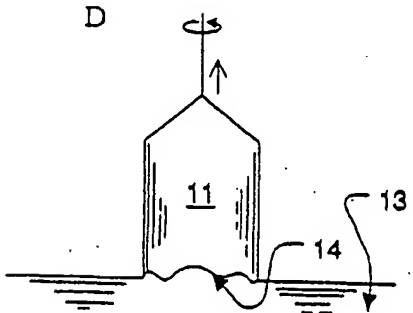
B



C

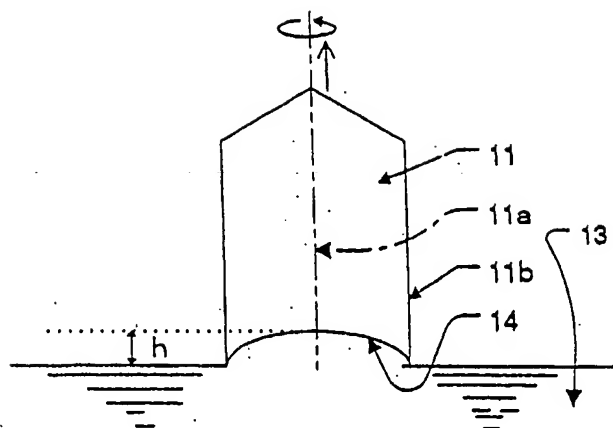


D

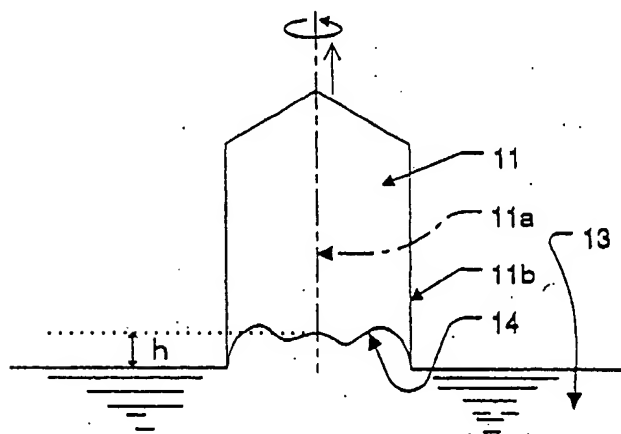


26 / 27

図 26 A

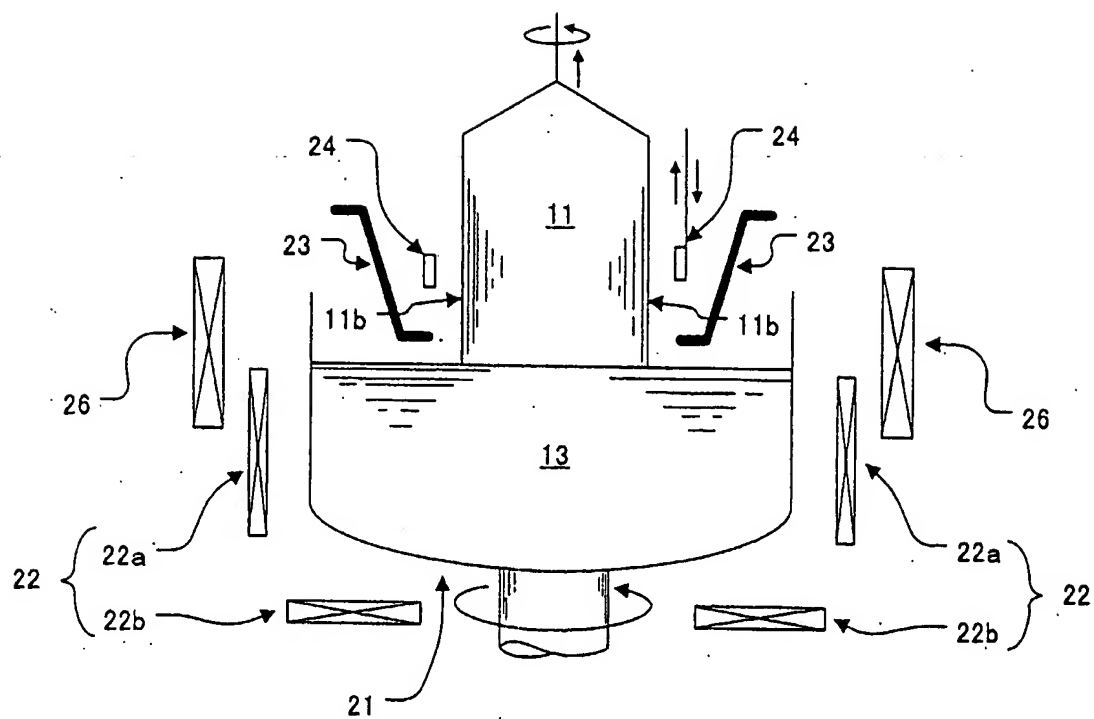


B



27/27

図 27



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/02161

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C30B29/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C30B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2001
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2001	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X X	JP, 11-79889, A (Shin Etsu Handotai Co., Ltd.), 23 March, 1999 (23.03.99), Full text Par. No. [0079] & EP, 890662, A1 & US, 5968264, A & US, 6159438, A	1-3, 5, 6, 8-14 4, 7
X	JP, 2000-72590, A (Sumitomo Metal Industries, Ltd.), 07 March, 2000 (07.03.00), Full text & WO, 99/10570, A1 & EP, 1035234, A1	1-5, 7-14

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
11 May, 2001 (11.05.01)Date of mailing of the international search report
22 May, 2001 (22.05.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. C30B29/06		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. Cl. C30B1/00-35/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1926-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2001年 日本国登録実用新案公報 1994-2001年 日本国実用新案登録公報 1996-2001年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X X	JP, 11-79889, A (信越半導体株式会社), 23. 3月. 1999 (23. 03. 99), 全文参照, 【0079】 & EP, 890662, A1 & US, 5968264, A & US, 6159438, A	1-3, 5, 6, 8-14 4, 7
X	JP, 2000-72590, A (住友金属工業株式会社), 7. 3月. 2000 (07. 03. 00), 全文参照 & WO, 99/10570, A1 & EP, 1035234, A1	1-5, 7-14
<input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 11. 05. 01	国際調査報告の発送日 22.05.01	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 五十 棲 毅 電話番号 03-3581-1101 内線 3416	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.